

Synthese und Reaktivität von Gruppe IV und Gruppe VI Metallkomplexen mit *N*-(6-(2- (Diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin- und chelatisierenden *N*-heterozyklischen Carbenliganden

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Melita van der Ende
aus Zagreb, Kroatien

Hauptberichter: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

1. Mitberichter: Prof. Dr. René Peters
2. Mitberichter: Prof. Dr. Dietrich Gudat

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 2018

Institut für Polymerchemie
der Universität Stuttgart

2018

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet zu haben. Die eingereichte Arbeit ist weder vollständig oder in wesentlichen Teilen bereits veröffentlicht, noch Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens.

Das elektronische Exemplar stimmt mit den anderen Exemplaren überein.

Stuttgart, den 16. Juli 2018

*Für Lars und Krümelchen –
do mjeseca i nazad*

Danksagungen

Mein herzlichster Dank gilt Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Überlassung dieses interessanten Themas.

Herrn Prof. Dr. René Peters danke ich für die Übernahme des Zweitgutachters und Herrn Prof. Dr. Dietrich Gudat für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Vielen Dank an die guten Seelen des Instituts Dr. Dongren Wang, Mike Wendel und Rita Stiehle, die den Arbeitsalltag erleichtern und bei allen Problemen zur Seite stehen.

Des Weiteren danke ich Dr. Wolfgang Frey für die zahlreichen Messungen der Einkristallröntgenstrukturen, die oft einen Aha-Effekt ausgelöst haben.

Iris Elser und Stefan Naumann gilt mein Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit, wodurch so einige witzige Wortneuschöpfungen und interessante Buchstabendreher erfolgreich eliminiert wurden. Danke für eure Anregungen und Diskussionen während der gesamten Zeit.

Ein besonderer Dank geht an Patrick Walther, der bei so mancher Word- und EndNote-Krise immer geduldig und hilfsbereit zur Seite stand.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für das freundliche Arbeitsklima bedanken. Ein besonderer Dank geht an Ise, Padde, #agen und Felix, für ihre Freundschaft, Hilfsbereitschaft, die Aufmunterungen wenn es mal nicht immer reibungslos lief und natürlich die gemeinsamen Abende.

Mario Cicač-Hudi, Martin Frey, Moritz Heuchel, und Ümit Tastan: Danke für eure Freundschaft und die gemeinsame Studien- und Promotionszeit die mit zahlreichen Lernsessions versehen war, aber auch durch unzählige Kaffeepausen verschönert wurde.

Ein großer Dank geht an meine Eltern und Geschwister, die Berliner-Familie und meine Freunde für die große Unterstützung, den ab und zu notwendigen Tritt in den Hintern und die unendliche Geduld während der gesamten Promotionszeit.

Und nicht zuletzt danke ich Lars: ohne deine Unterstützung und deine Liebe wäre das alles so nicht möglich gewesen.

Zusammenfassung

Trotz ihrer einfachen chemischen Beschaffenheit haben sich Polyolefine zu einer sehr bedeutenden Materialklasse mit vielseitigen Einsatzbereichen entwickelt. Sie werden immer mehr zu einem unverzichtbaren Bestandteil unseres Lebens und sind industriell in großem Maßstab herstellbar. Einen wichtigen Forschungszweig auf dem Gebiet der Polyolefine stellt die Übergangsmetallkatalysierte Copolymerisation von α -Olefinen mit zyklischen Olefinen wie Zyklopenten (CPE) oder Norbornen (NBE) zu sogenannten Zyκλοolefin-Copolymeren (cyclic olefin copolymers, COCs) dar. Diese neue Klasse thermoplastischer, amorpher Materialien stößt aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften auf großes kommerzielles Interesse.

Die Vinylinsertionspolymerisation (VIP) von Olefinen und die Ring öffnende Metathese Polymerisation (ROMP) zyklischer Olefine sind etablierte Polymerisationstechniken. In beiden Reaktionen ist der Schlüsselschritt die Insertion des Monomers zwischen einem Übergangsmetall (Ion) und der wachsenden Polymerkette. Die Umwandlung einer VIP-aktiven Spezies in eine ROMP-aktive Spezies und *vice versa* kann mittels eines α -H-Additions- und Eliminierungsschritts bewerkstelligt werden. Die Copolymerisation von Ethylen (E) mit zyklischen Olefinen über die sogenannte Tandem-Katalyse (ROMP und VIP) führt zu COCs, die sowohl VIP- als auch ROMP-abgeleitete Sequenzen innerhalb derselben Polymerkette aufweisen. Die dadurch im Polymer enthaltenen Doppelbindungen können anschließend mittels polymeranaloger Umsetzungen funktionalisiert werden. *Buchmeiser et al.* realisierten die simultane Vinylinsertions- und Ring öffnende Metathese Polymerisation durch die Verwendung „maßgeschneiderter“ Gruppe IV-Komplexe mit [6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl]amin-Liganden.

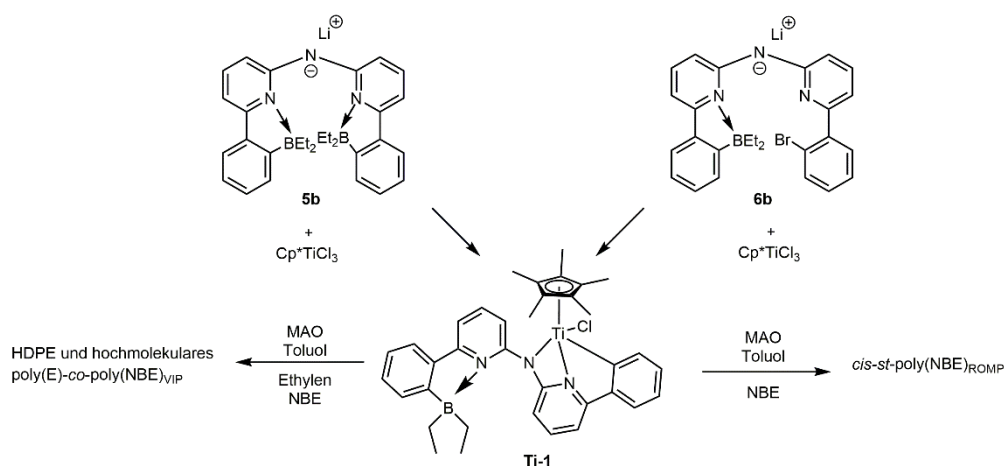


Abbildung 1: Synthetischer Zugang zu Ti-1 über zwei verschiedene Reaktionswege, ausgehend von 5b und 6b mit Cp*TiCl₃.

Auf der Grundlage von vorhergehenden Arbeiten im Arbeitskreis *Buchmeiser* widmet sich der erste Teil dieser Doktorarbeit der Synthese und Reaktivität von Pentamethylzyklopentadienyl (Cp*) Titan(IV)- Komplexen mit *N,N*-Bis[6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl]amin Liganden. Der Ti(IV)- Komplex Chlor- $[\eta^3\text{-}N\text{-}\{6\text{-}[2\text{-}(\text{diethylboryl})\text{phenyl}]\text{pyrid-2-yl}\}\text{-}N\text{-}(6\text{-C}_6\text{H}_4)\text{pyrid-2-yl}\}\text{amido}]$ -pentamethylzyklopentadienyltitan (**Ti-1**) konnte hierbei durch die Verwendung zweier unterschiedlicher Liganden, nämlich Lithium-*N,N*-Bis{6-[2-(diethylboryl)phenyl]pyrid-2-yl}amid (**5b**) und Lithium-*N*-{6-(2-Bromphenyl)pyrid-2-yl}-*N*-[6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl]amid (**6b**), synthetisiert werden. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen der isolierten Komplexe offenbarten keine „reguläre“ Struktur von **Ti-1**. **Ti-1** bildete sich in Abhängigkeit des verwendeten Liganden entweder durch Eliminierung von ClBEt₂ oder Br-Cl.

In Experimenten zur Homo- und Copolymerisation von Ethylen mit CPE und NBE wurden verschiedene Parameter wie Temperatur, Ethylen- und Monomerkonzentration hinsichtlich ihres Einflusses auf das Polymerisationsverhalten von **Ti-1** untersucht. Als Cokatalysator diente MAO mit einem Katalysator / MAO-Verhältnis von 1:2000. **Ti-1** zeigte bei 60 °C in der Homopolymerisation von Ethylen eine vergleichsweise hohe Aktivität von bis zu $375 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ und lieferte lineares Polyethylen hoher Dichte. Während unabhängig von den Reaktionsbedingungen in der Copolymerisation von E mit NBE nur Copolymere mit bis zu 13 mol-% inkorporierten VIP-abgeleiteten Poly(NBE)-Einheiten erhalten werden konnten, wurde in der Homopolymerisation von NBE *cis*, *syndiotaktisches* Poly(NBE) mit einem *cis*-Gehalt von bis zu 97 % isoliert. Dieses weist lediglich ROMP-abgeleitete Strukturen auf. Ein möglicher Mechanismus für die ausschließliche Ausbildung von Homo-Poly(NBE)_{ROMP} über die Ausbildung einer Alkylidenspezies wurde postuliert und diskutiert. Die Copolymerisation von E mit CPE lieferte Poly(E)-*co*-poly(CPE)-Polymere mit bis zu 5 mol-% in das Copolymer über 1,2-Insertion inkorporiertes CPE mit Aktivitäten von bis zu $140 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Ebenfalls gelang es mit **Ti-1** E mit zwei zyklischen Olefinen, NBE und CPE, mit einer Aktivität von bis zu $190 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ zu terpolymerisieren. Es konnten neben Poly(E)-Sequenzen im Copolymer sowohl Poly(NBE)_{VIP} als auch 1,2-insertierte Poly(CPE)-Einheiten mit 11 mol-% inkorporiertem NBE und 3 mol-% inkorporiertem CPE beobachtet werden. Die Molekulargewichte der hergestellten Homo- und Copolymere betragen $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Alkylierung von **Ti-1** mit BnMgCl führte zur Ausbildung des ungewöhnlichen Titanazyklopropan-Komplexes **Ti-3**. Ein Mechanismus für die Bildung von **Ti-3** über β -H-Eliminierung konnte mittels *in situ* variabler Temperatur-¹H NMR Spektroskopie bei Temperaturen zwischen -40 und 40 °C in Toluol-*d*₈ nachgewiesen werden. Eine Aktivität von **Ti-3** in Olefinpolymerisationsreaktionen konnte nicht beobachtet werden.

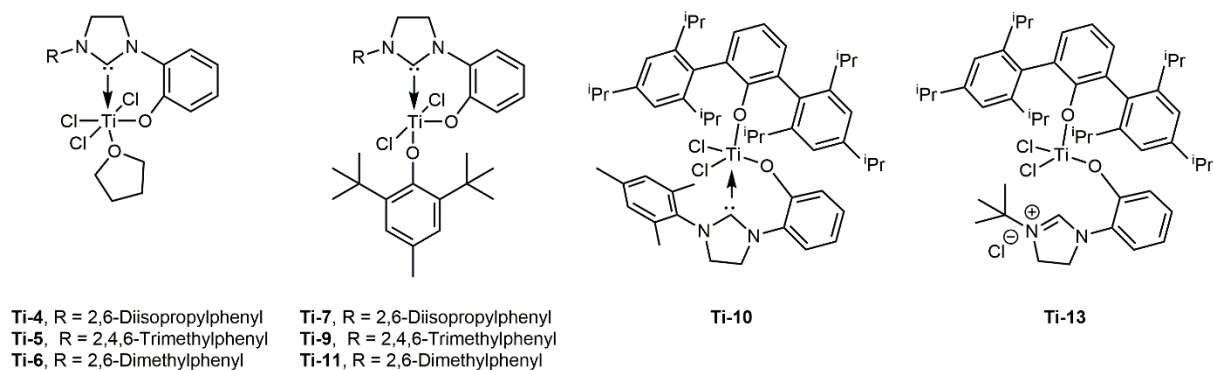


Abbildung 2: Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Ti-NHC-Komplexe.

Im Fokus des zweiten Kapitels steht die Synthese und Charakterisierung der Gruppe IV und VI-Komplexe mit *N*-heterozyklischen Carbenliganden (NHCe). Aufgrund der möglichen einfachen Dissoziation des weichen NHC-Liganden vom elektronenarmen Metallzentrum sind Beispiele für NHC-Addukte mit frühen Übergangsmetallen (Ti, Zr, Hf), im Gegensatz zu Übergangsmetall-NHC-Komplexen der Gruppe VI oder VIII, vergleichsweise selten. Deshalb lag das Hauptaugenmerk bei der Synthese von Gruppe IV-NHC-Komplexen auf der Verwendung von bidentaten, chelatisierenden NHC-Liganden. Durch den Chelateffekt übt diese Klasse der NHCe eine stabilisierende Wirkung auf die Komplexe aus.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang die Synthese neuartiger Ti-Komplexe **Ti-4** – **Ti-6** mit *O*-chelatisierenden NHC-Liganden der allgemeinen Form $\text{TiCl}_3(\text{NHC})(\text{THF})$. Der NHC-Ligand bindet hierbei sowohl über das NHC-Carben als auch über eine an das NHC gebundene Phenoxideinheit an das Metallzentrum. Die erwartete Struktur von **Ti-4** wurde anhand der Einkristallröntgenstrukturanalyse verifiziert, während die Strukturbestätigung der Komplexe **Ti-5** und **Ti-6** aufgrund der Unlöslichkeit mittels der Elementaranalyse erfolgte.

Ti-4 zeigte, nach Aktivierung mit MAO, in der Homopolymerisation von E und in der Copolymerisation mit NBE jeweils eine geringe Aktivität von $25 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Das isolierte Poly(E)-*co*-poly(NBE)-Copolymer wies eine 11.7 mol-%ige Inkorporierung des Comonomers ohne ROMP-abgeleitete Poly(NBE)-Einheiten auf. CPE als Comonomer zeigte als stabilisierender Ligand einen positiven Effekt auf die katalytische Aktivität von **Ti-4**. Es wurden Aktivitäten von $180 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ beobachtet, jedoch wurde ein Polymer mit einem CPE-Anteil von $< 1 \text{ mol-\%}$ erhalten.

Die Aktivierung der Ti-NHC-Trichlorid-Komplexe erfolgte durch Substitution eines Chlorid- durch einen Aryloxoliganden, um gemischte (Aryloxo)(NHC)-Titandichlorid-Präkatalysatoren zu erhalten. Als Aryloxoliganden wurden 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol (BHT) (für **Ti-7**, **Ti-9** und **Ti-11**) und das sterisch anspruchsvolle Terphenoxid HIPTO (= O-2,6-Trip₂C₆H₃; Trip = 2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂) (für **Ti-10** und **Ti-13**) eingesetzt. Die Komplexe wurden in der Homo- und Copolymerisation von

Ethylen mit NBE und CPE verwendet und miteinander verglichen. Dabei erwies sich **Ti-7** bei der Homopolymerisation von E und Copolymerisation von E mit CPE mit Aktivitäten von 190 und 210 $\text{kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ als reaktivster Komplex.

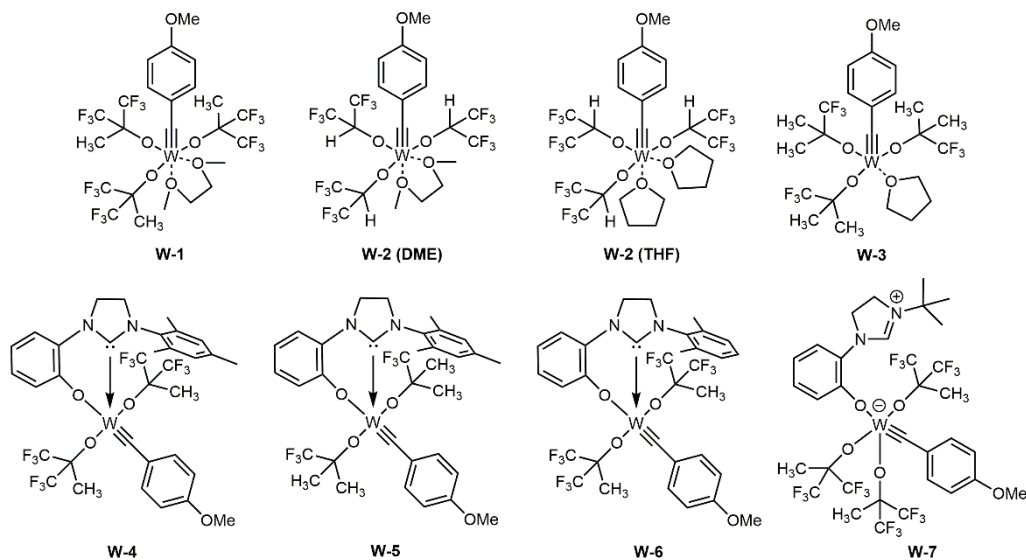


Abbildung 3: Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Wolframalkylidinkomplexe mit Alkoxid- und chelatisierenden NHC-Liganden.

Abschließend wurde im zweiten Kapitel dieser Doktorarbeit die Verwendung bidentater NHCe als geeignete Liganden für die Synthese von Wolframalkylidin-NHC-Komplexen behandelt. Basierend auf vorhergehenden Forschungen zur Synthese von Gruppe VI Metallalkylidinkomplexen im Arbeitskreis *Buchmeiser* zeichneten sich die bidentaten NHCe als passende Liganden für die optimale sterische Abschirmung der notwendigen, kationischen Spezies in Gruppe VI Metallalkylidin-NHC-Komplexen ab. Es konnten vier Wolframkomplexe der allgemeinen Form $\text{W}\equiv\text{CMes}[\text{OC}(\text{CF}_3)_n(\text{R})_{3-n}]_3$ ($n = 1-3$; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) mit THF oder DME als koordinierendes Lösungsmittel erfolgreich synthetisiert werden. Ebenso wurden die ersten Wolframalkylidinkomplexe mit chelatisierenden NHCen (**W-4 - W-6**) synthetisiert und charakterisiert. Bemerkenswerterweise wurde durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller $\text{L}_x\text{OH}\cdot\text{HBF}_4^-$ -Liganden ein Wolframalkylidinkomplex mit einem kationischen Imidazolium-Rest isoliert (**W-7**).

Abstract

Despite their simple chemical nature, polyolefins have become a very important class of materials with versatile applications. They have become an indispensable part of our lives and can be produced industrially on a large scale. An important branch of research in the field of polyolefins is the transition-metal-catalyzed copolymerization of α -olefins with cyclic olefins such as cyclopentene (CPE) or norborn-2-ene (NBE) to so-called cycloolefin copolymers (COCs). This new class of thermoplastic, amorphous materials is of great commercial interest because of their unique properties.

The vinyl insertion polymerization (VIP) of olefins and the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclic olefins are well established polymerization techniques. In both reactions the key step is the insertion of the monomer between a transition metal (ion) and the growing polymer chain. The conversion of a VIP-active species into a ROMP-active species and *vice versa* can be accomplished by means of an α -H-addition / elimination step. The copolymerization of ethylene (E) with cyclic olefins *via* so-called tandem catalysis (ROMP and VIP) leads to COCs having both VIP- and ROMP-derived sequences within the same polymer chain. The double bonds incorporated in the polymer can then be further functionalized by means of polymer-analogous reactions. *Buchmeiser et al.* realized the simultaneous vinyl insertion and ring-opening metathesis polymerization through the use of "tailored" Group IV complexes with [6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl]amine ligands.

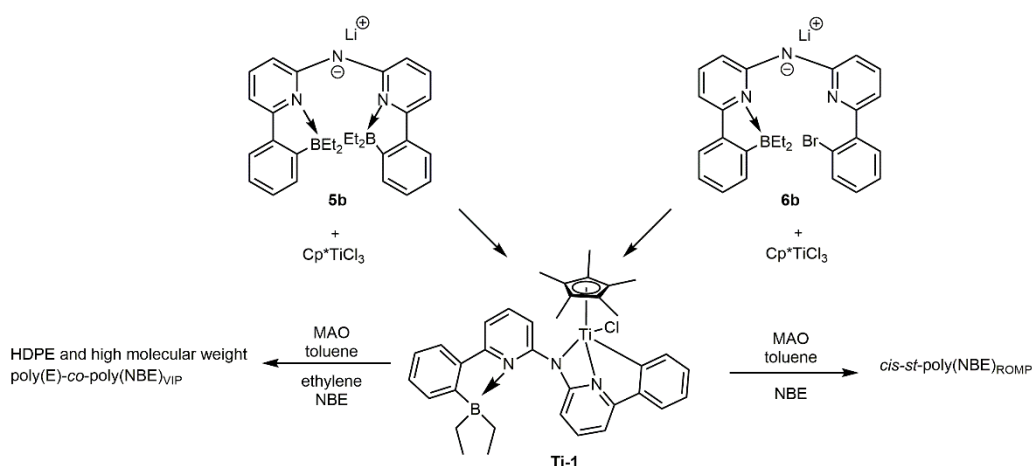


Figure 1: Synthetic access to **Ti-1** via two different pathways, starting from **5b** and **6b** with Cp^*TiCl_3 .

Based on previous work in the *Buchmeiser* group, the first part of this thesis deals with the synthesis and reactivity of pentamethylcyclopentadienyl (Cp^*) titanium (IV) complexes with *N,N*-bis[6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl]amine ligands. The Ti (IV) complex chlorido[η^3 -*N*-{6-[2-(diethylboryl)phenyl]pyrid-2-yl}-*N*-(6- C_6H_4)pyrid-2-yl}amido] pentamethylcyclopentadienyl-

titanium (**Ti-1**) could be synthesized by using two different ligands, i.e. lithium *N,N*-bis{6-[2-(diethylboryl)phenyl]pyrid-2-yl}amide (**5b**) and lithium *N*-[6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl]-*N*-{6-(2-bromophenyl)pyrid-2-yl}amide (**6b**). The single-crystal X-ray structures of the isolated complexes revealed an "irregular" structure of **Ti-1**. **Ti-1** was formed by either elimination of CIBEt₂ or Br-Cl, depending on the ligand used.

In experiments on the homo- and copolymerization of ethylene with CPE and NBE, various parameters such as temperature, ethylene pressure, and monomer concentration were investigated to determine their influence on the polymerization behavior of **Ti-1**. MAO was used as cocatalyst with a catalyst / MAO ratio of 1: 2000. **Ti-1** exhibited a comparatively high activity of up to 375 kg_{Polymer}·mol_{Katalysator}⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹ at 60 °C in the homopolymerization of ethylene and produced linear high-density polyethylene. While, regardless of the reaction conditions in the copolymerization of E with NBE, only copolymers with up to 13 mol-% incorporated VIP-derived poly(NBE) units were obtained, in the homopolymerization of NBE purely ROMP-derived, *cis*, *syndiotactic* poly(NBE) with a *cis* content of up to 97 % was isolated. The polymer contained only ROMP-derived structures. A possible mechanism for the exclusive formation of homopoly(NBE)_{ROMP} *via* the formation of an alkylidene species has been postulated. The copolymerization of E with CPE provided poly(E)-*co*-poly(CPE)-polymers with activities of 140 kg_{Polymer}·mol_{Katalysator}⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹ containing up to 5 mol-% incorporated CPE *via* 1,2-insertion. **Ti-1** also allowed to terpolymerize E with two cyclic olefins, NBE and CPE, with an activity of 190 kg_{Polymer}·mol_{Katalysator}⁻¹·h⁻¹·bar⁻¹. In addition to poly(E) sequences in the copolymer, both poly(NBE)_{VIP} and 1,2-inserted poly(CPE) units with 11 mol-% incorporated NBE and 3 mol-% incorporated CPE could be observed in the ¹³C NMR spectrum of the copolymer. The molecular weights of the homopolymers and copolymers prepared were $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Alkylation of **Ti-1** with BnMgCl resulted in the formation of the exceptional titanacyclopropan complex **Ti-3**. A mechanism for the formation of **Ti-3** *via* β-H elimination was proved by *in situ* variable temperature ¹H NMR spectroscopy at temperatures between -40 and 40 C in toluene-*d*₈. The activity of **Ti-3** in olefin polymerization reactions could not be detected.

The second chapter focuses on the synthesis and characterization of group IV and VI complexes with *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands. Since dissociation of the soft NHC from the electron-deficient metal center is a problem often encountered for early transition metals (Ti, Zr, Hf) reports on their NHC adducts are rare in comparison to those of their group VI and VIII analogues. Therefore, synthesis of group IV NHC complexes mainly focuses on the use of bidentate, chelating NHC ligands. Due to the chelate effect, this class of NHCs has a stabilizing effect on the complexes.

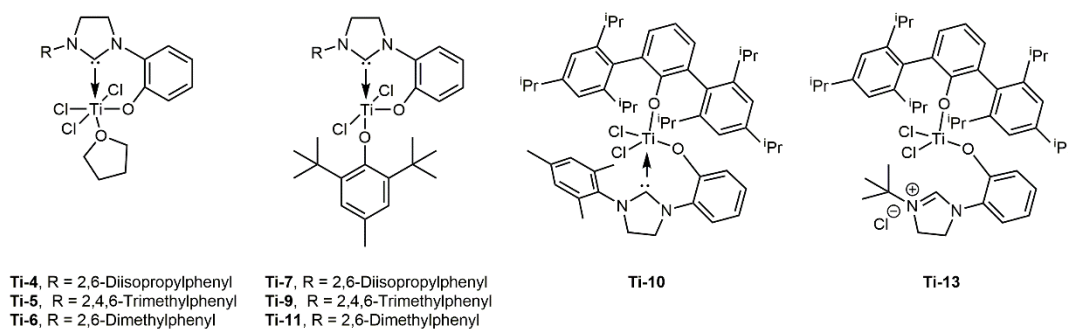


Figure 2: Overview of the Ti-NHC complexes synthesized in this work.

In this work, novel Ti complexes **Ti-4** – **Ti-6** with *O*-chelating NHC ligands of the general form $\text{TiCl}_3(\text{NHC})(\text{THF})$ were synthesized. The NHC ligand binds to the metal center *via* the NHC carbene as well as *via* a chelating phenoxide unit. The expected structure of **Ti-4** was elucidated by single-crystal XRD. Due to their insolubility the structural confirmation of the complexes **Ti-5** and **Ti-6** was carried out by means of elemental analysis.

In the homopolymerization of E and in the copolymerization of E with NBE **Ti-4** showed, after activation with MAO, low activities of $25 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. The isolated poly(E)-*co*-poly(NBE)-copolymer displayed a 11.7 mol-% incorporation of the comonomer without ROMP-derived poly(NBE) units. CPE as a comonomer and stabilizing agent showed a positive effect on the catalytic activity of **Ti-4**. Activities of $180 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ were observed. A polymer with a CPE content of < 1 mol-% was obtained.

The activation of the Ti-NHC-trichloride complexes was achieved by substitution of a chloride by an aryloxy ligand to obtain mixed (aryloxo(NHC))- TiCl_2 precatalysts. 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol (BHT) (for **Ti-7**, **Ti-9** and **Ti-11**) and the sterically demanding terphenoxide HIPTO (= O-2,6-Trip₂C₆H₃; Trip = 2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂) (for **Ti-10** and **Ti-13**) were used as aryloxo ligands. The complexes were applied in the homo- and copolymerization of ethylene with NBE and CPE and compared with each other. **Ti-7** proved to be the most reactive complex in the homopolymerization of E and copolymerization of E with CPE with activities of 190 and $210 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

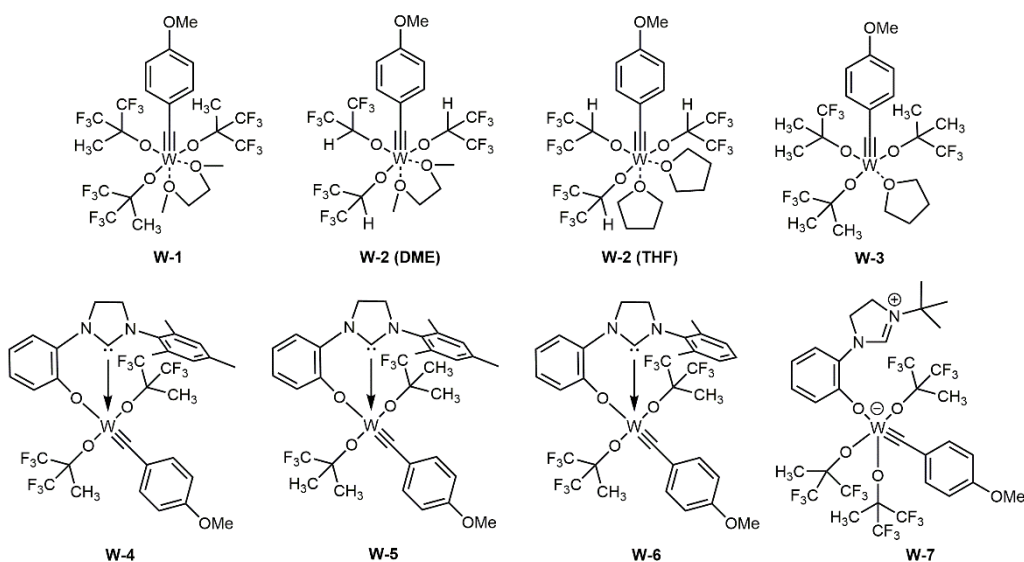


Figure 3: Overview of the tungsten alkylidyne complexes synthesized in this work containing alkoxide- and chelating NHC ligands.

Concluding, in the second chapter of this thesis, the use of bidentate NHCs as suitable ligands for the synthesis of tungsten alkylidyne-NHC complexes is presented. Based on previous research on the synthesis of group VI metal alkylidyne complexes in the *Buchmeiser* working group, the bidentate NHCs were shown to be appropriate ligands for the optimal steric shielding of the necessary cationic species in group VI metal alkylidyne-NHC complexes. Four tungsten complexes of the general formula $W\equiv CMe[OC(CF_3)_n(R)_{3-n}]_3$ ($n = 1-3$, $R = H, CH_3$) were successfully synthesized with THF or DME as the coordinating solvent. Subsequently, the first tungsten alkylidyne complexes containing chelating NHCs (**W-4**-**W-6**) were synthesized and characterized. Notably, a tungsten alkylidyne complex bearing a cationic imidazolium tag was isolated, when sterically demanding $L_xOH \cdot HBF_4$ was employed.

Inhaltsverzeichnis

I. Synthese und Reaktivität der Titankomplexe mit <i>N</i>-(6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin-Liganden	1
I.1 Einleitung.....	1
I.1.1 Allgemeines	1
I.2 Geschichtliche Entwicklung der Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen	2
I.2.1 Heterogene Katalyse	2
I.2.2 Homogene Katalyse.....	3
I.2.2.1 Metallocen-Katalysatoren.....	3
I.2.2.2 „Post-Metallocen“-Katalysatoren	6
I.2.2.3 Aktivierung der Katalysatorpräkursoren für die Olefinpolymerisation	7
I.2.2.4 Mechanismen der katalytischen Olefinpolymerisation	10
I.3 Polymerisation zyklischer Olefine	12
I.3.1 Vinylinsertionspolymerisation (VIP).....	12
I.3.2 Ring öffnende Metathese Polymerisation (ROMP)	13
I.3.3 Zusammenhang zwischen VIP und ROMP.....	17
I.4 Motivation	20
I.5 Ergebnisse und Diskussion	22
I.5.1 Ligandensynthese und Darstellung der Komplexe Ti-1 und Ti-2	22
I.5.2 Synthese von Ti-3	27
I.5.3 ¹¹ B NMR Spektroskopie bei variablen Temperaturen	30
I.5.4 Homo- und Copolymerisationen	32
I.5.4.1 Homopolymerisation von Ethylen (E) mit Ti-1	32
I.5.4.2 Homopolymerisation von NBE mit Ti-1	32
I.5.4.3 Copolymerisation von E mit NBE mit Ti-1	37
I.5.4.4 Copolymerisation von E mit CPE mit Ti-1	39
I.5.4.5 Terpolymerisation von E mit NBE und CPE mit Ti-1	40
I.5.4.6 Homo- und Copolymerisation von E mit NBE mit Ti-2	42
I.5.4.7 Homo- und Copolymerisation von E mit NBE mit Ti-3	45
I.5.5 Fazit	45
II. Synthese und Reaktivität der Gruppe IV und Gruppe VI Metallkomplexe mit chelatisierenden <i>N</i>-heterozyklischen Carbenliganden	47

II.1 Einleitung.....	49
II.2 Allgemeines zu Carbenen und Carbinen	49
II.2.1 Fischer- und Schrock-Carbene.....	50
II.3 <i>N</i> -heterozyklische Carbene	51
II.3.1 Allgemeines	51
II.3.2 Quantifizierung der elektronischen und sterischen Eigenschaften	54
II.3.2.1 Elektronische Eigenschaften	54
II.3.2.2 Sterische Eigenschaften	55
II.3.3 Chelatisierende <i>N</i> -heterozyklische Carbenliganden	55
II.3.1 <i>N</i> -heterozyklische Carben-Komplexe mit Übergangsmetallen der Gruppe IV.....	58
II.3.1.1 Darstellungsmethoden von NHC-Metallkomplexen der Gruppe IV.....	58
II.3.1.2 Anwendungen von Gruppe IV Metall-NHC-Komplexen	59
II.4 Motivation	62
II.5 Ergebnisse und Diskussion	63
II.5.1 Synthese der unsymmetrischen <i>O</i> -chelatisierenden NHC-Liganden	63
II.5.2 Umsetzung der NHC-Liganden mit Gruppe-IV-Präkursoren	68
II.5.2.1 Synthese der Komplexe Ti-4 – Ti-6	68
II.5.2.2 Deprotonierung von L5OH·HBF₄ und Umsetzung mit TiCl ₄ ·2THF.....	70
II.5.2.3 Deprotonierung von L6OH·HBF₄ / L7OH·HBF₄ und Umsetzung mit TiCl ₄ ·2THF.....	70
II.5.2.4 Ti-NHC-Komplexe mit ungesättigten NHC-Liganden.....	70
II.5.2.5 Modifizierung der Komplexe Ti-4 – Ti-6	70
II.5.2.6 Sonderfall L4OH·HBF₄	73
II.5.2.7 Kombination der NHC-Liganden und der <i>N</i> -[6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl]- Einheit.....	75
II.5.3 Polymerisationsreaktionen mit ausgewählten Präkursoren	77
II.5.3.1 Homo- und Copolymerisation von E mit NBE und CPE mit Ti-4	77
II.5.3.2 Homo- und Copolymerisation von E mit NBE und CPE mit Ti-7 und Ti-9	78
II.5.3.3 Homo- und Copolymerisation von E mit NBE mit Ti-10 und Ti-13	82
II.6 Fazit	84
II.7 Alkinmetathese	85
II.7.1 Theoretische Grundlagen	85

II.7.2 Arten von Alkinmetathesereaktionen	86
II.7.2.1 Die Alkinkreuzmetathese (ACM)	86
II.7.2.2 Die Alkinringschlussmetathese (RCAM)	88
II.7.2.3 Alkinmetathesepolymerisationen	89
II.7.3 Historische Entwicklung von Metallalkylidinverbindungen für Alkinmetathesereaktionen	91
II.7.3.1 Erste Schrock Katalysatorsysteme	91
II.7.3.2 Cummins-Fürstner-Moore System	93
II.7.3.3 Molybdänitrid- und Alkyldinkomplexe mit Silanolaten und anderen Alkoholaten	94
II.7.3.4 Wolfram- und Molybdänverbindungen mit Imidazolium-2-iminatoliganden	97
II.7.3.5 Alkinmetathesekatalysatoren mit multidentaten Liganden	100
II.8 Arbeitshypothese	102
II.9 Ergebnisse und Diskussion	104
II.9.1 Synthese des Wolframpräkursors und Umsetzung mit fluorierten Alkoxiden	104
II.9.2 Umsetzung der Komplexe mit <i>O</i> -chelatisierenden NHC-Liganden	105
II.9.3 Versuchte Synthese eines kationischen, bidentaten NHC-Wolfram-Alkyldinkomplexes .	109
II.10 Schlussfolgerungen	111
III. Experimentalteil	113
III.1 Allgemeine Hinweise	115
III.1.1 Arbeitstechniken	115
III.1.2 Chemikalien und Lösungsmittel	115
III.1.3 Analytik	115
III.2 Synthese der Liganden und Metallkomplexe	117
III.2.1 Synthese und Reaktivität der Titankomplexe mit <i>N</i> -(6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin-Liganden	117
III.2.2 Synthese und Reaktivität der Titankomplexe mit chelatisierenden <i>N</i> -heterozyklischen Carbenliganden	125
III.2.2.1 Synthese der <i>N</i> -heterozyklischen Carbenliganden	125
III.2.2.2 Synthese der Ti-NHC-Komplexe	143
III.2.3 Synthese der Wolfram-NHC-Alkyldinkomplexe mit chelatisierenden <i>N</i> -heterozyklischen Carbenliganden	148
IV. Literaturverzeichnis	157
V. Anhang	171

V.1 Abbildungsverzeichnis.....	173
V.2 Tabellenverzeichnis.....	188
V.3 NMR Spektren der Liganden und Komplexe (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B)	190
V.4 NMR Spektren der Homo- und Copolymere (^1H , ^{13}C)	334
V.5 Repräsentative HT-GPC-Kurven	348
V.6 Repräsentative DSC-Kurven	350
V.7 Daten Einkristallröntgenstrukturanalysen	353
V.7.1 Daten für Komplex Ti-4	353
V.7.2 Daten für Komplex Ti-9	369
V.7.3 Daten für Komplex Ti-10	385
V.7.4 Daten für $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL2)(OCMe(CF}_3)_2)_2$ (W-4)	408

Abkürzungsverzeichnis

% V_{bur}	verdecktes Volumen (engl. buried volume)
ACM	Alkinkreuzmetathese (engl. Alkyne Cross Metathesis)
ADIMET....	azyklische Diin-Metathese-Polymerisation (engl. Acyclic Diyne Metathesis Polymerization)
ADMET Polymerisation.....	azyklische Dien-Metathese Polymerisation
AIBN.....	Azobis(isobutyronitril)
BHT	Butylhydroxytoluol, 2,6-Di- ^t butyl-4-methylphenol
BnMgCl	Benzylmagnesiumchlorid
CGC	Constrained Geometry Catalyst
CH ₃ CN	Acetonitril
CM	Kreuzmetathese (engl. cross metathesis)
COCs	Zykloolefin-Copolymere (engl. cyclic olefin copolymers)
COE	Zyklookten (engl. cyclooctene)
Cp.....	Zyklopentadienyl
Cp*.....	Pentamethylzyklopentadienyl
CpA	<i>ansa</i> -Monozyklopentadienyl-Amido
CPE.....	Zyklopenten (engl. cyclopentene)
CTA	Kettenübertragungsreagenz (engl. chain-transfer agent)
DCC	<i>N,N'</i> -Dizylohexylcarbodiimid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
E	Ethylen
<i>et al.</i>	und andere
Et ₂ O.....	Diethylether
EtOAc.....	Essigsäureethylester
EYM.....	Enin-Metathese (engl. Enyne metathesis)
Flu	Fluorenyl
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HDPE.....	Polyethylen hoher Dichte (engl. High Density Polyethylene)
HIPTO.....	Hexaisopropylterphenoxid, O-2,6-Trip ₂ C ₆ H ₃
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HOMO.....	höchstes besetztes Orbital eines Moleküls (engl. Highest Occupied Molecular Orbital)
Ind.....	Indenyl
<i>it</i>	isotaktisch
KH	Kaliumhydrid

KHMDS.....	Kaliumhexamethyldisilazid
LDPE.....	Polyethylen niedriger Dichte (engl. Low Density Polyethylene)
LiHMDS.....	Lithiumhexamethyldisilazid
LLDPE.....	lineares Polyethylen niedriger Dichte (engl. Linear Low Density Polyethylene)
LUMO.....	niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls (engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MAO.....	Methylaluminoxan
MCB.....	Metallazyklobutadien (engl. metallacyclobutadiene)
Me.....	Methyl
NACM.....	Nitril / Alkin-Kreuzmetathese (engl. Nitrile / Alkyne Cross Metathesis)
NBE.....	Norbornen (engl. norbornene, Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)
NEt ₃	Triethylamin
NHC.....	<i>N</i> -heterozyklisches Carben (engl. N-heterocyclic carben)
PE.....	Polyethylen
PET.....	Polyethylenterephthalat
PP.....	Polypropylen
PS.....	Polystyrol
PTFE.....	Polytetrafluorethylen
PUR.....	Polyurethan
PVC.....	Polyvinylchlorid
<i>rac</i> -LA.....	<i>rac</i> -Lactid
RCAM.....	Alkinringschlussmetathese (engl. Ring Closing Alkyne Metathesis)
RCM.....	Ringschlussmetathese (engl. ring-closing metathesis)
ROAMP.....	Ring öffnende Alkin Metathese Polymerisation
ROMP.....	Ring öffnende Metathese Polymerisation
<i>ROP</i>	Ring öffnende Polymerisation
SHOP.....	Shell Higher Olefin Process
<i>syn</i>	syndiotaktisch
TBDMS-Cl.....	^t Butyldimethylsilylchlorid
TEP.....	Tolman elektronische Parameter
THF.....	Tetrahydrofuran
TIBA.....	Triisobutylaluminium
TMA.....	Trimethylaluminium
Trip.....	2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂
VIP.....	Vinylinsertionspolymerisation

**I. Synthese und Reaktivität der Titankomplexe
mit *N*-(6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-
amin-Liganden**

I.1 Einleitung

Das erste Kapitel dieser Arbeit thematisiert die Entwicklung neuer Gruppe IV-Katalysatoren mit *N*-(6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin-Liganden. Diese Verbindungen werden für die Synthese von Zykloolefin-Copolymeren mittels simultaner Vinylinsertions- und Ring öffnender Metathese Polymerisation eingesetzt. Hierfür wird zunächst eine kurze Einführung in die Klasse der Polyolefine gegeben. Anschließend werden die Mechanismen der beiden Polymerisationsarten und die Entwicklung der entsprechenden Katalysatoren diskutiert. Abschließend wird die Korrelation zwischen der Vinylinsertionspolymerisation und der Ring öffnenden Metathese Polymerisation beschrieben.

I.1.1 Allgemeines

Polyolefine setzen sich aus (co-)polymerisierten Olefin-Monomeren, die lediglich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen, zusammen. Trotz dieser einfachen chemischen Beschaffenheit entwickelten sich Polyolefine zu einer sehr bedeutsamen Materialklasse mit einer breiten Palette an Anwendungen.^[1] Durch die vielseitige Einsetzbarkeit werden sie immer mehr zu einem unverzichtbaren Bestandteil unseres Lebens und werden industriell in großem Maßstab hergestellt. Unter Polyolefinen sind vor allem die Kunststoffarten Polyethylen – LDPE (Low Density Polyethylene), LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) und HDPE (High Density Polyethylene) – sowie Polypropylen (PP) zu verstehen. Wie in Abbildung 1 dargestellt, haben die Polyolefine am Gesamtjahresverbrauch an Kunststoff in Europa (46 Millionen Tonnen, Stand 2013)^[2] einen Anteil von knapp 50 %.

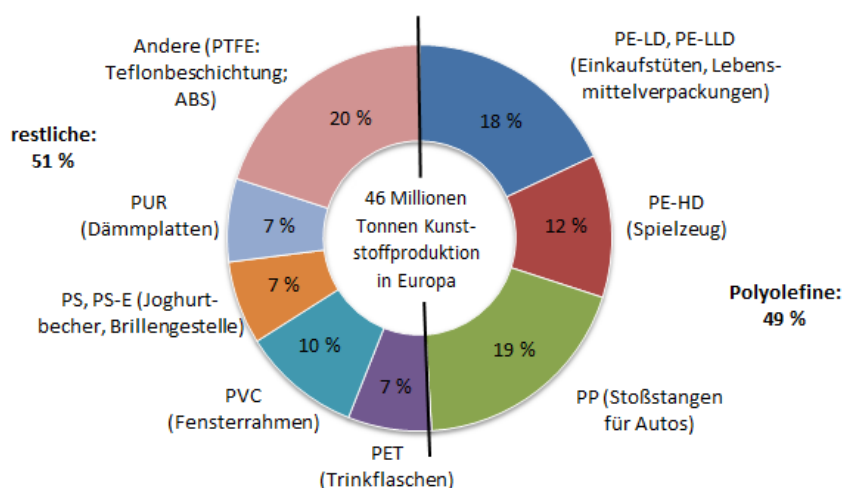


Abbildung 1: Übersicht über die Kunststoffproduktion in Europa in Millionen Tonnen im Jahr 2013 und die prozentuale Verteilung auf die unterschiedlichen Kunststoffarten mit Anwendungsbeispielen; PTFE: Polytetrafluorethylen, PUR: Polyurethan, PS Polystyrol, PS-E: expandiertes Polystyrol, PVC: Polyvinylchlorid, PET: Polyethylenterephthalat, PP: Polypropylen, PE-HD: High Density Polyethylene, PE-LD: Low Density Polyethylene, PE-LLD: Linear Low Density Polyethylene.

I.2 Geschichtliche Entwicklung der Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen

I.2.1 Heterogene Katalyse

In den 30er Jahren gelang *Fawcett, Gibson* und *Perrin* bei Imperial Chemical Industries (ICI) die erste industrielle Synthese von Polyethylen (PE). Für die Herstellung von PE niedriger Dichte (LDPE) waren hohe Temperaturen bis zu 300 °C und hohe Drücke im Bereich von 1000 – 2000 bar vonnöten.^[3] Bis in die 50er Jahre wurde dieses I.C.I.-Hochdruckverfahren trotz drastischer Reaktionsbedingungen für die Polyethylen Synthese eingesetzt. Die zeitgleichen Forschungen von *Hogan* und *Banks*^[4] als auch von *Ziegler*^[5] stellen einen bedeutenden Umbruch in der industriellen Herstellung von linearem, hochmolekularem Polyethylen dar. Durch die koordinative Polymerisation unter Verwendung von Übergangsmetallkomplexen gelang die Polymerisation von Ethylen unter sehr milden Bedingungen und in großem Maßstab. *Hogan* und *Banks* verwendeten geträgerte Chrom-basierte Phillips-Katalysatoren (CrO_3 auf SiO_2 oder Al_2O_3), während *Ziegler* heterogene Katalysatorsysteme basierend auf Titanhalogeniden und aluminiumorganischen Verbindungen (beispielsweise $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) einsetzte. 1954 setzte *Natta* die von *Ziegler* verwendeten Katalysatorsysteme für die stereospezifische Polymerisation von Propylen zu *isotaktischem* Polypropylen ein. Für die Entwicklung der *Ziegler-Natta-Katalysatoren* für die Synthese von Polyolefinen wurde beiden 1963 der Nobelpreis für Chemie verliehen.^[6]

In Hinblick auf die Aktivität und Stereoselektivität der Katalysatorsysteme wurde durch die Entwicklung der *Ziegler-Natta-Katalysatoren* dritter Generation ein Durchbruch erzielt.^[7] Diese sind eine Kombination aus auf MgCl_2 -geträgertem TiCl_4 mit Trialkylaluminium-Verbindungen als Cokatalysator und Lewis-Basen (Ester, Ether oder Amine) als interne und externe Donoren. Für den aktiven Katalysator wird zunächst das Trägermaterial aktiviert. Hierfür wird MgCl_2 mit TiCl_4 und Phthalsäuredimethylester (interner Donor) in einer Kugelmühle gemahlen. Durch die Reduzierung der Partikelgröße des Trägermaterials wird die spezifische Oberfläche erhöht. Der interne Donor wird zur Verhinderung der Agglomeration der gebildeten kleinen Katalysatorpartikel zugesetzt. Anschließend erfolgt die Aktivierung des auf MgCl_2 -fixierten TiCl_4 durch die Alkylierung mit dem Trialkylaluminium-Cokatalysator. Zur Vergiftung nicht stereospezifischer Zentren wird hier ebenso eine Lewis-Base (externer Donor, z.B: $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$) zugesetzt.^[7c] Aufgrund der vergleichsweise geringen Herstellungskosten, der Stabilität und Aktivität sowie der optimierten Prozesstechniken kommen sowohl die Phillips-Katalysatoren als auch die *Ziegler-Natta-Katalysatoren* *bis dato* in der Industrie zum Einsatz.^[8]

1.2.2 Homogene Katalyse

Heterogene Katalysatorsysteme sind sogenannte Mehrzentren-Katalysatoren (engl: multiple-site) und weisen keine definierte aktive Spezies auf. Dadurch wird unter anderem die Kontrolle über die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen der synthetisierten Polymere erschwert. Die Ziegler-Natta-Polymerisation ist keine lebende Polymerisation und führt zu Polymeren mit sehr breiten Molmassenverteilungen (PDI = 2 – 30). Ebenso sind aufgrund des heterogenen Charakters direkte Untersuchungen bezüglich der Aufklärung des Polymerisationsmechanismus schwierig.^[9] Bei homogenen Katalysatoren sind die Metallzentren strukturell einheitlich. Sowohl das chemische Verhalten als auch die Mechanismen der Initiations-, Propagations- und Terminierungsschritte der Koordinationspolymerisation und der stereoselektiven Polymerisation können dadurch eindeutig aufgeklärt werden. Diese Untersuchungen liefern wichtige Hinweise für die Synthese maßgeschneiderter Katalysatoren für eine kontrollierte Olefinpolymerisation.^[10] Die Entwicklung homogener Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen wird im nachfolgenden Unterkapitel behandelt.

1.2.2.1 Metallocen-Katalysatoren

Metallocene wurden bereits 1951 von *Kealy* und *Pauson*^[11] und *Miller, Tebboth* und *Tremaind*^[12] durch die Synthese von Dizyklopentadienyleisen (Ferrocen) unabhängig voneinander entdeckt. Sie bestehen allgemein aus einem zentralen Übergangsmetallatom und zwei (substituierten) Zyklopentadienylringen als Liganden mit der generellen Formel $[M(\eta^5C_5R_5)_2]$. Die Aufklärung der Struktur und Bindungsverhältnisse dieser „Doppelkegel“- oder „Sandwich“-Verbindungen erfolgte durch *Fischer* und *Wilkinson*.^[13] *Natta*^[14] und *Breslow*^[15] konnten schon 1957 die katalytische Aktivität homogener Titanocen-Katalysatoren mit Alkylaluminium-Cokatalysatoren in der Polymerisation von Ethylen aufzeigen. Aufgrund der geringen Aktivität im Vergleich zu heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren, ihrer Neigung zur Zersetzung zu inaktiven Spezies und der Unfähigkeit höhere α -Olefine zu polymerisieren, waren sie zunächst von keinem kommerziellen Interesse.^[9b] Das homogene Titanocen-Katalysatorsystem diente jedoch als Modellsystem für die Aufklärung des Polymerisationsmechanismus. Auf dieses Thema wird in Kapitel 1.2.2.4 näher eingegangen.

Basierend auf den Erkenntnissen von *Reichert*^[16] und *Breslow*,^[17] bezüglich der Beschleunigung von Ethylenpolymerisationen mit Metallocenen durch teilweise hydrolysierte Aluminiumalkyle, wurde von *Sinn* und *Kaminsky* Methylaluminumoxan (MAO) als geeigneter Cokatalysator für die Olefinpolymerisation mit Metallocenen entwickelt.^[18] Die Einführung von MAO als Cokatalysator legte den Grundstein für die homogene, metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation. Beispielsweise weist Cp_2ZrCl_2 nach der Aktivierung mit MAO eine Aktivität von

500 kg_{PE}·mmol_{Zr}⁻¹·h⁻¹ auf. Trotz hoher Aktivitäten in Hinblick auf die (Co-)Polymerisation von Ethylen, waren die Aktivitäten in Bezug auf Propylen sehr moderat. Ebenso waren die ersten Metallocen-Katalysatorsysteme Cp₂MX₂ / MAO nicht stereospezifisch und führten in der Regel zu ataktischen Ölen mit niedrigem Molekulargewicht.^[19] *Brintzinger* postulierte die mögliche stereospezifische Polymerisation von α-Olefinen durch die Verwendung racemischer Metallocene, bei denen das Metallzentrum ein Stereozentrum aufweist. 1982 gelang ihm die Synthese des ersten verbrückten Metallocen *rac*-Et(IndH₄)₂TiCl₂ **II**, welches in Abbildung 2 dargestellt ist.^[20] Verbrückende Metallocene dieser Art werden auch als *ansa*-Metallocene bezeichnet. Die Beweglichkeit der Liganden ist durch die eingeführte Verbrückung eingeschränkt, wodurch eine starre Geometrie um das Zentralatom ausgebildet wird. Das Zentralatom ist nur von einer bevorzugten Seite her zugänglich, wodurch bei verbrückten Metallocenen auch von „Single-Site“-Katalysatoren die Rede ist. *Kaminsky et al.*^[21] setzten das Zirconium-Analogon *rac*-Et(IndH₄)₂ZrCl₂ erfolgreich zur Synthese von hoch *isotaktischem* (*it*) Polypropylen mit engen Molekulargewichtsverteilungen mit PDIs < 2 und mit Aktivitäten von 4750 kg_{it-PP}·mol⁻¹·h⁻¹ ein. *Ewen* verwendete den in Abbildung 2 dargestellten 2-Propyliden-verbrückten Me₂C[(Cp)(Flu)]-ZrCl₂ **III** zur Synthese von *syndiotaktischem* (*syn*) Polypropylen.^[22]

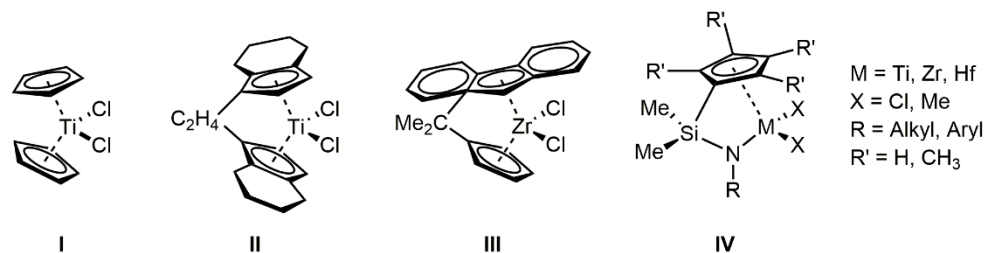


Abbildung 2: Strukturen von Titanocendichlorid (I), sowie der *ansa*-Metallocene nach Brintzinger (II) und Ewen (III) und die allgemeine Strukturformel der Constrained Geometry Katalysatoren (IV).

Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, ergibt sich durch die Variation des Zentralatoms, der Liganden am Metall, der Ligandsubstituenten und der Verbrückungseinheit eine Vielzahl an *ansa*-Metallocen-Katalysatoren mit unterschiedlichen Eigenschaften. Nachfolgend sollen kurz die einzelnen Komponenten der Metallocenstruktur erläutert werden, die Einfluss auf die Katalysatoraktivität und das Polymerisationsverhalten haben. Das Zentralatom spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Werden strukturell ähnliche *ansa*-Metallocene mit Elementen der IV. Nebengruppe verglichen, so nimmt grundsätzlich die katalytische Aktivität in Olefinpolymerisationen in der Reihenfolge Ti → Zr → Hf ab. Dahingegen nimmt das Molekulargewicht der hergestellten Polymere in der Reihenfolge Ti → Zr → Hf zu. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit der steigenden Bindungsstärke der zwischen dem Metallzentrum und dem Kohlenstoff bestehenden σ-Bindung, die auf die Lanthanoidenkontraktion zurückgeführt wird.^[23] Hauptsächlich haben

sich Zirkonocenkomplexe als Polymerisationskatalysatoren etabliert, da Katalysatoren auf Titan-Basis zwar eine höhere Aktivität aufweisen, diese jedoch bei hohen Polymerisationstemperaturen instabil sind und dazu neigen, zu unreaktiven Verbindungen reduziert zu werden.^[24]

Ein weiterer Faktor ist die Ligandenstruktur, wobei hier vor allem die sterischen Effekte zu nennen sind. Auf der einen Seite wird durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden die stereospezifische Olefin-Koordination und Polymerisation erleichtert. Auf der anderen Seite können die sterischen Effekte jedoch die Koordination sperriger Monomere beeinflussen.^[25] Die Kombination zwei unterschiedlicher (in der Regel miteinander verbrückter) Liganden hat die Ausbildung von Katalysatorsystemen mit komplett unterschiedlicher Stereospezifität zur Folge. Diese Erkenntnis wurde bereits am Beispiel der Synthese von *it*-Polypropylen durch die Verwendung von rac - $Et(IndH_4)_2ZrCl_2$ und $Me_2C[(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ ersichtlich (*vide supra*).

Die Ligandenstruktur selbst hat neben dem Einfluss auf die Polymerstruktur ebenso einen Einfluss auf die Molekulargewichte der synthetisierten Polymere. Dieses wird durch die Substituenten am Ligand bewerkstelligt. Beispielsweise bewirkt das Einbringen einer Methylgruppe in 2-Position am Indenylliganden (rac - $Me_2Si(2-Me-Benz[e]Indenyl)_2ZrCl_2$) im Vergleich rac - $Me_2Si(Benz[e]Indenyl)_2ZrCl_2$ bei der Homopolymerisation von Propylen eine deutliche Erhöhung des Molekulargewichts des synthetisierten Polymers. Dies wird auf das Unterdrücken von Kettenabbruchsreaktionen, vor allem der β -Hydrid-Eliminierung, zurückgeführt.^[26] Die Katalysatoraktivität und die Polymereigenschaften können auch durch Substituenten in anderen Positionen der Indenylgruppe oder durch Benzannelierung eingeführte Arylreste und weitere aromatische Substituenten gesteuert werden. Hierfür sei auf einschlägige Literatur verwiesen.^[19, 20b, 23c, 27]

Die Verbrückung der Liganden führt wie bereits erwähnt zur Ausbildung einer starren Geometrie, wodurch die Rotation der Liganden eingeschränkt ist und eine stereospezifische Polymerisation ermöglicht wird (Single-Site-Katalysatoren). Des Weiteren ist der Öffnungswinkel des Metallocenes in verbrückten Komplexen im Vergleich zu unverbrückten deutlich größer. Durch die bessere Zugänglichkeit des Zentralatoms wird die Polymerisation sterisch anspruchsvoller α -Olefine erreicht. Die Single-Site-Polymerisationskatalysatoren können in fünf Hauptsymmetrieklassen eingeteilt werden.^[27b] Anhand dieser Einteilung in Abbildung 3 kann die Stereospezifität des Metallocenkatalysators und die damit verbundene Taktizität der Polymere vorhergesagt werden.

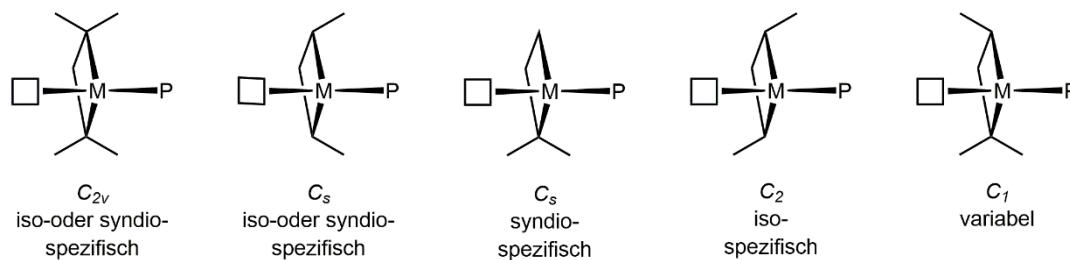


Abbildung 3: Symmetrieklassifizierung der *ansa*-Metallocenkatalysatoren, basierend auf der Ligandengeometrie und die daraus resultierenden Stereoselektivität in der Olefinpolymerisation.^[27b]

Die sogenannten *ansa*-Monozyklopentadienyl-Amido (CpA) Katalysatoren sind eine Weiterentwicklung der oben erläuterten Metallocene. Sie erlangten vor allem aufgrund ihrer thermischen Stabilität (bis zu 160 °C) hohe kommerzielle Aufmerksamkeit.^[28] Sie werden auch als Constrained Geometry Katalysatoren (Constrained Geometry Catalysts = CGCs) bezeichnet. Wie bereits aus dem Namen CpA ersichtlich, ist anstelle von zwei miteinander verbundenen Zykllopentadienyl-Liganden ein Cp-Ligand durch einen Amido-Liganden substituiert. Der Cp- und Amido-Ligand sind über eine SiMe₂-Brücke miteinander verknüpft. Während der Cp-Ligand eine Seite des Zentralatoms sterisch abschirmt, gewährleistet der räumlich weniger anspruchsvolle Amido-Ligand während der Polymerisation einen leichteren Zugang des Olefins zum Zentralatom. Durch die offene Struktur der CGCs ist eine stereospezifische Polymerisation in der Regel nicht möglich. Jedoch eignen sie sich gerade wegen der sterisch ungehinderten aktiven Stelle des Katalysators vor allem zur Copolymerisation von Ethylen mit sperrigen, linearen oder zyklischen Olefinen (wie beispielsweise Hexen, Okten, Norbornen, Styrol).^[28a, 29] Die allgemeine Struktur von CGCs ist in Abbildung 2 (IV) dargestellt. *Bercaw et al.*^[30] gelang 1990 erstmals die Synthese solcher Halbsandwichkomplexe mit Scandium als Zentralatom. *Okuda* synthetisierte kurze Zeit später den ersten Titan-basierten CGC.^[31] *Dow Chemical*^[32] und *Exxon Chemical*^[33] kommerzialisierten in den 1990er Jahren die *ansa*-Monozyklopentadienyl-Amido (CpA) Katalysatoren.

1.2.2.2 „Post-Metallocen“-Katalysatoren^[34]

Der Wunsch nach immer neuen, hochaktiven und selektiven Katalysatorsystemen, die eine bessere Kontrolle über die Polymereigenschaften erlauben, trieb die Entwicklung immer weiter voran. Zudem war ein weiterer Anspruch die notwendige Toleranz der Komplexe gegenüber funktionellen Gruppen im Monomer.

Bei den „Post-Metallocen“-Katalysatoren handelt es sich in der Regel um Katalysatoren auf Basis der späten Übergangsmetalle mit hoher Toleranz gegenüber polaren Gruppen. Aufgrund der fehlenden Cp-Einheit werden diese Komplexe auch als Nicht-Metallocen-Katalysatoren bezeichnet.

1995 synthetisierten *Brookhart* und Mitarbeiter α -Diimin-Komplexe auf Nickel und Palladium Basis.^[35] Die allgemeine Struktur ist in Abbildung 4 (V) dargestellt. Diese $[Ni^{II}(\text{Diimin})]$ - und $[Pd^{II}(\text{Diimin})]$ -Komplexe sind nach Aktivierung mit MAO in der Lage Ethylen zu hochmolekularem und hochverzweigtem Polyethylen zu polymerisieren. Die Verzweigungen kommen durch den sogenannten „Chain-Walking“-Mechanismus zustande.^[36] Bei diesem laufen mehrere aufeinanderfolgende β -Hydrid-Eliminierungs- und Reinsertions-Schritte ab. Des Weiteren ist die Synthese von Copolymeren aus α -Olefinen und polaren Monomeren wie Acrylaten realisierbar.^[37] Bemerkenswert ist ebenfalls die mögliche Copolymerisation von Ethylen mit Kohlenmonoxid.^[38] Eine weitere interessante Gruppe der „Post-Metallocene“ sind die von *Brookhart*^[39] und *Gibson*^[40] publizierten Cobalt- und Eisenkomplexe mit dreizähligen 2,6-Bis(imido)pyridinliganden, die in Abbildung 4 (VI) dargestellt sind. Die Phenoxyiminkatalysatoren der frühen Übergangsmetalle nach *Fujita*^[10, 41] (Abbildung 4, VII; auch FI-Katalysatoren genannt) erregten durch ihre hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und der Eignung zur lebenden Olefinpolymerisation große Aufmerksamkeit.^[42]

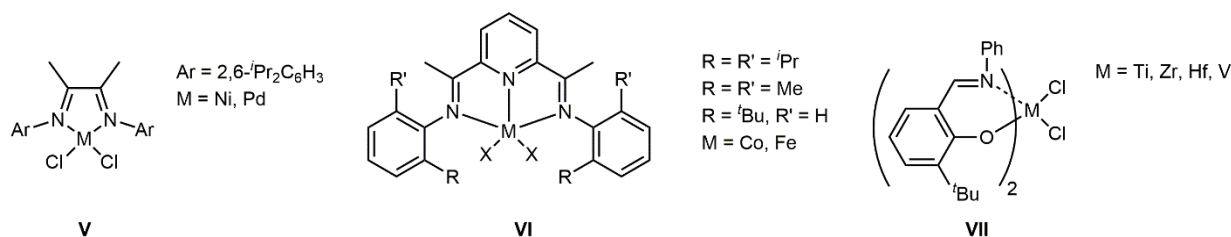


Abbildung 4: Strukturen der „Post-Metallocen“-Katalysatoren nach *Brookhart* (V), *Brookhart / Gibson* (VI) und *Fujita* (VII).

1.2.2.3 Aktivierung der Katalysatorpräkursoren für die Olefinpolymerisation

Zur Ausbildung aktiver Katalysatoren bedarf es zunächst der Umsetzung der Katalysatorvorstufen mit geeigneten aktivierenden Cokatalysatoren. Die sich daraus im katalytischen System ergebende, tatsächliche aktive Spezies ist eine kationische Metallalkylspezies, die durch eine schwache Ionenpaarwechselwirkung mit einem Anion stabilisiert wird. Das Vorliegen des vollständig getrennten Ionenpaars als aktives Zentrum konnte unter anderem durch die Arbeiten von *Jordan* verifiziert werden.^[43] Durch die Verwendung von $[Cp_2Zr(CH_3)(THF)]^+[BPh_4]^-$ bzw. $[Cp_2Zr(CH_2Ph)(THF)]^+[BPh_4]^-$ gelang ihm die Synthese von Polyethylen ohne den Zusatz jeglicher Cokatalysatoren.

Zahlreiche Studien legen einen signifikanten Einfluss des Cokatalysators auf die katalytische Aktivität und Stabilität, das Molekulargewicht und die Stereoregularität von Polymeren nahe.^[44] Wie bereits in Kapitel 1.2.2.1 diskutiert, können einfache Aluminiumalkyle (R_3Al oder R_2AlCl) zur Aktivierung von Metallocenen verwendet werden. Jedoch sind diese Katalysatorsysteme nicht

in der Lage höhere α -Olefine zu polymerisieren. Daher kommen Aluminiumalkyle hauptsächlich in der Industrie als Cokatalysatoren für heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren zum Einsatz. Erst durch die Einführung von Alkylaluminoxanen als Cokatalysatoren gelang ein Durchbruch in der Polymerisation von Propylen und höheren α -Olefinen.^[45] MAO wird durch die partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA) hergestellt, wobei die Reaktion stark exotherm ist ($\Delta H = 1090 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[46] Daraus ergibt sich ein Gemisch aus Oligomeren mit der allgemeinen Strukturformel $[-\text{Al}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n$ ($n = 5-20$) und dem restlichen TMA, die sich im dynamischen Gleichgewicht befinden.^[47] Diese komplexe Mischung variiert in ihrer Zusammensetzung über die Zeit und ist daher sehr schwer zu charakterisieren.^[48] Trotz umfangreicher Forschungen ist die genaue Zusammensetzung und Struktur von MAO immer noch nicht vollständig aufgeklärt.^[49] Es wurden mehrere mögliche Strukturen wie eindimensionale, lineare Ketten, Ringe, zweidimensionale Strukturen oder dreidimensionale Cluster postuliert.^[44] Diese sind in Abbildung 5 dargestellt.

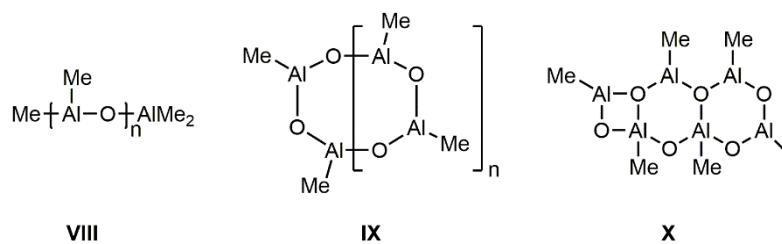


Abbildung 5: Vorgeschlagene Strukturen von MAO: lineare, verzweigte Ketten (VIII), Ringe (IX) und zweidimensionale Strukturen (X).

Die Funktion von MAO in Metallocenkatalysatoren besteht darin, zunächst eine schnelle Ligandenaustauschreaktion mit dem Metallocendichlorid durchzuführen. Dies führt zur Ausbildung der reaktiven Metallocenmethyl- und dimethylverbindungen. Im nächsten Schritt wird entweder ein Halogen- oder Alkyl ligand von der Metallocenverbindung durch ein Al-Zentrum im MAO abstrahiert. Dadurch wird ein Metallocenkation und ein MAO-Anion gebildet.^[50] MAO agiert hierbei sowohl als Alkylierungsmittel für das Übergangsmetall als auch als Lewis-Säure, die durch Abstraktion eines Halogen- oder Alkyl liganden die Ausbildung einer freien Koordinationsstelle bewirkt. Der Aktivierungsmechanismus eines Metallocendichlorids durch MAO ist in Abbildung 6 veranschaulicht.^[51] Kommerziell erhältliche MAO-Toluol-Lösungen enthalten in der Regel noch gewisse Mengen an freiem TMA. Freies TMA kann sich negativ auf das Katalysatorsystem auswirken. Entweder kann es durch Ausbildung inaktiver oder schlafender Spezies die katalytische Aktivität beeinträchtigen oder als Kettenübertragungsreagenz (engl. chain-transfer agent; CTA) fungieren und Polymere mit niedrigem Molekulargewicht erzeugen.^[44, 52] Aus diesem Grund ist die Entfernung des freien TMA vor Verwendung des MAO

notwendig. Im Labor wird dies durch Entfernung des Toluols im Vakuum und anschließender Trocknung bei 80 °C über Nacht realisiert.

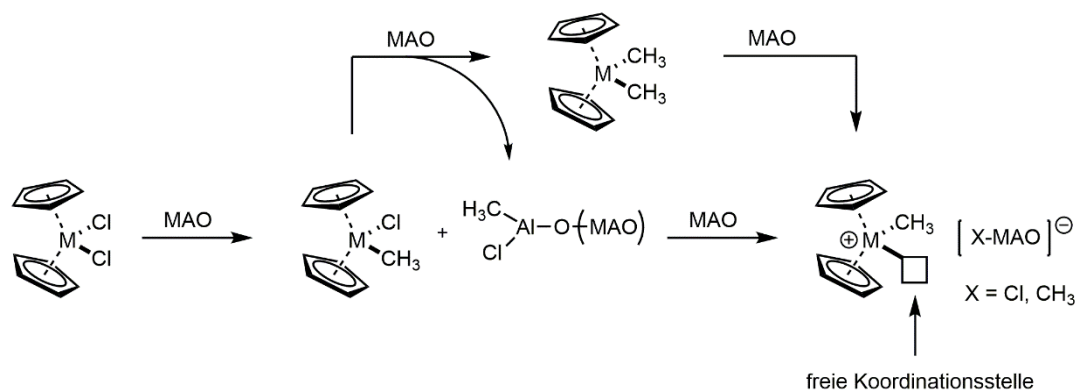


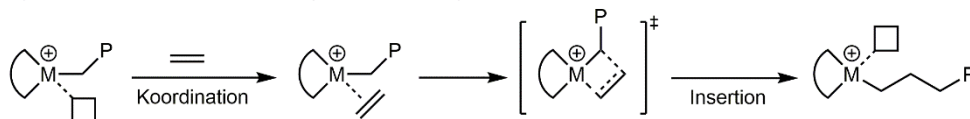
Abbildung 6: Aktivierungsmechanismus eines Metallocendichlorids durch MAO als Cokatalysator zur Ausbildung des aktiven Zentrums.

Um hohe Katalysatoraktivitäten zu erreichen ist die Verwendung hoher Überschüsse an MAO vonnöten (MAO / Präkursor-Verhältnis von 100 – 10000).^[53] *Brintzinger et al.*^[54] lieferten eine mögliche Erklärung für den notwendigen hohen Überschuss. Die Postulierung geschah anhand von UV / Vis-Spektroskopie Studien. Die Reaktion von Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ mit einem MAO-Überschuss führt zur Ausbildung des kationischen Komplexes [Me₂Si(Ind)₂ZrMe]⁺ mit zwei unterschiedlichen MAO-Gegenionen (MeMAO_A⁻ und MeMAO_B⁻). Wie bereits erwähnt, wird das koordinativ ungesättigte Kation durch das MAO-Anion stabilisiert. Je nachdem wie stark die Koordination des Gegenions an das Kation ist, besteht ein Einfluss auf die Zugänglichkeit des aktiven Zentrums für das Monomer und schließlich auf die Aktivität des Katalysators. MeMAO_A⁻ und MeMAO_B⁻ unterscheiden sich hinsichtlich der Koordinationsstärke zum Kation, wobei MeMAO_B⁻ stärker koordiniert. Durch einen hohen Überschuss an MAO werden die MeMAO_B⁻ Anionen in die schwächer koordinierenden MeMAO_A⁻ Anionen umgewandelt, die für die Koordination des Olefins maßgeblich sind. Die Verwendung großer Mengen an MAO ist jedoch auch mit hohen Produktkosten verbunden.^[44] Neben Alkylaluminoxanen wurden auch andere Cokatalysatoren für die Olefinpolymerisation entwickelt. Alkylierte Metallocene können beispielsweise durch *tris*-(Pentafluorphenyl)boran B(C₆F₅)₃, Ammoniumborate [HNMe₂Ph]⁺ [B(C₆F₅)₄]⁻ oder Tritylborate [Ph₃C]⁺ [B(C₆F₅)₄]⁻ aktiviert werden.^[44, 55] Im Gegensatz zu MAO müssen hier nur stöchiometrische Mengen des Cokatalysators eingesetzt werden. Die gebildeten kationischen Spezies sind jedoch enorm wasser- und sauerstoffempfindlich. Um Polymerisationen mit Borat-aktivierten Katalysatorsystemen durchführen zu können, ist in der Regel die Verwendung von Alkylaluminiumverbindungen wie Triisobutylaluminium (TiBA) notwendig. TiBA dient dabei als Auffangreagenz („scavenger“) für mögliche H₂O-, O₂- oder CO₂-Verunreinigungen im System.

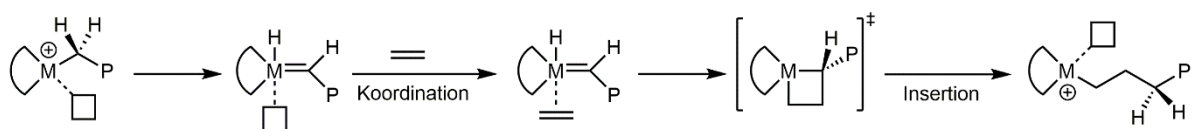
I.2.2.4 Mechanismen der katalytischen Olefinpolymerisation

Die katalytische Olefinpolymerisation wird in die drei Hauptschritte Initiierung, Kettenwachstum und Kettenabbruch gegliedert. Die Aktivierung des Katalysatorpräkursors durch einen geeigneten Cokatalysator wurde im vorangegangenen Kapitel bereits diskutiert. Für den Kettenwachstumsschritt werden in der Literatur generell vier Mechanismen diskutiert. Diese sind in Abbildung 7 dargestellt. Die sogenannte Polyinsertion haben dabei alle Mechanismen gemeinsam. Bei der Polyinsertion (oder koordinativen Polymerisation) bleibt die wachsende Polymerkette am Übergangsmetall koordiniert und das Monomer wird über einen viergliedrigen Übergangszustand in die bereits vorhandene Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung eingeschoben (insertiert).

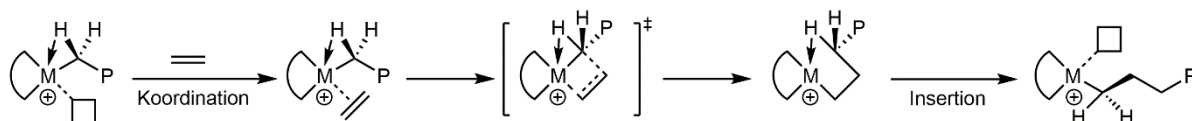
A) Cossee-Arlman-Mechanismus (direkte Insertion)



B) Green-Rooney-Mechanismus (Hydrid-Shift)



C) Modifizierter Green-Rooney-Mechanismus (Green-Rooney-Brookhart)



D) Mechanismus mit α -agostischer Wechselwirkung (im Übergangszustand)

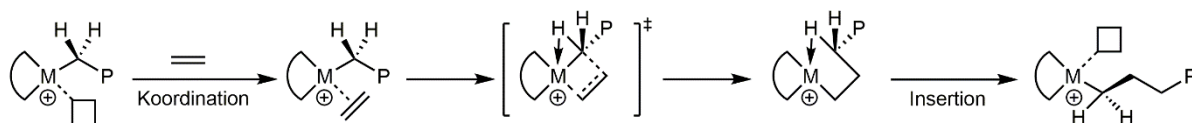


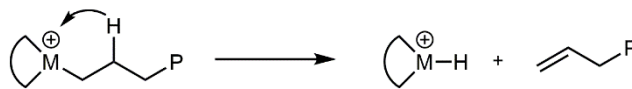
Abbildung 7: Mechanismen des Insertionsschrittes von Olefinen am aktivierten Metallzentrum.^[56]

Der Cossee-Arlman-Mechanismus^[57] wurde ursprünglich für die heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren entwickelt und auf die Metallocenkatalysatoren übertragen. Dieser Mechanismus ist bis heute allgemein akzeptiert. Das Olefin koordiniert mit seinen π -Elektronen an das Übergangsmetallzentrum und wird wie oben erläutert in die M-C-Bindung insertiert. Beim Carbenmechanismus nach *Green* und *Rooney* findet zunächst eine oxidative 1,2-Wasserstoffverschiebung von der Polymerkette zum Übergangsmetall statt. Dies hat die Ausbildung eines Hydridcarbenkomplexes zur Folge. Im nächsten Schritt koordiniert das Olefin an das Metall-

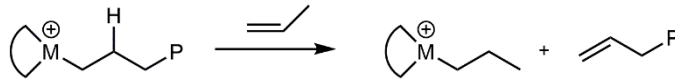
Alkyliden-Hydrid und bildet einen Metallazyklobutankomplex. Durch reduktive Eliminierung wird das Monomer inseriert und erneut eine freie Koordinationsstelle generiert.^[58] Der Green-Rooney-Brookhart-Mechanismus kombiniert den Cossee-Arlman- und Green-Rooney-Mechanismus. Das α -H-Atom wird nicht komplett auf das Metallzentrum übertragen. Da das α -H-Atom dadurch gleichzeitig am Kohlenstoffatom und dem Metallzentrum gebunden ist, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem Metall, dem α -H-Atom und der wachsenden Polymerkette über eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung (agostische Wechselwirkung).^[59] Im vierten Mechanismus wird die agostische Wechselwirkung zwischen dem α -Proton und dem Metallzentrum lediglich im Übergangszustand angenommen.^[60]

Bei metallocenkatalysierten Olefinpolymerisationen stellt die β -Hydrid-Eliminierung die wichtigste Kettenabbruchsreaktion dar.^[19, 61] Dazu zählen unter anderem die β -H-Eliminierung mit Übertragung auf das Monomer oder das Metall und die β -Methyl-Eliminierung mit Übertragung auf das Metall. Dabei entstehen Polymere mit olefinischen Endgruppen. Dadurch können sie unter Umständen auch als Comonomer erneut in die Polymerkette eingebaut werden. β -H-Übertragung von der Polymerkette auf das Metall kann durch die geeignete Wahl an sterisch anspruchsvollen Liganden oder Comonomeren (beispielsweise Norbornen)^[62] unterdrückt werden. Die β -Methyl-Eliminierung tritt vor allem bei Metallocenkatalysatoren mit hochsubstituierten Cp-Liganden auf. Ein weiterer Abbruchmechanismus, der bei hohen Konzentrationen an Aluminiumalkylen häufig auftritt, ist die Kettenübertragung auf das Aluminium, wodurch gesättigte Endgruppen zustande kommen. Durch gezielte Wasserstoffzugabe als Abbruchreagenz kann das Molekulargewicht des Polymers gesteuert werden. Die Abbruchreaktionen sind in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

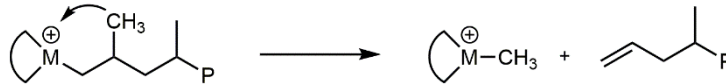
A) β -H-Übertragung auf das Metall



B) β -H-Übertragung auf das Monomer



C) β -Methyl-Übertragung auf das Metall



D) Kettenübertragung auf Aluminiumalkyle und Wasserstoff

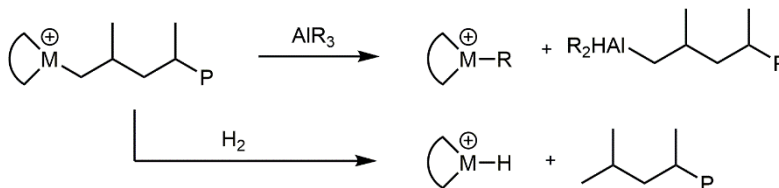


Abbildung 8: Abbruchreaktionen bei metallocenkatalysierten Olefinpolymerisationen. ^[19, 61a, 61c, 61d]

I.3 Polymerisation zyklischer Olefine

I.3.1 Vinylinsertionspolymerisation (VIP)

Metallocen / MAO-Systeme sind in der Lage Zyκλοolefine, wie Zyklopenten (CPE), Norbornen (NBE) oder Zyklookten (COE), mittels VIP zu polymerisieren, wobei lediglich die Doppelbindung und nicht die Ringstruktur geöffnet wird. Die sich daraus ergebenden Homopolymere zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte ($T_m > 400$ °C) und hohe Glasübergangstemperaturen (T_g) aus, die nahe an den Zersetzungstemperaturen der Polymere liegen. Des Weiteren besitzen sie eine sehr schlechte Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. Diese Faktoren erschweren die mechanistische Untersuchung und Polymerverarbeitung und ziehen ein geringes kommerzielles Interesse nach sich. ^[63] Durch Copolymerisation zyklischer Olefine mit Ethylen oder höheren α -Olefinen können Zykloolefin-Copolymere (cyclic olefin copolymers, COCs) hergestellt werden. Die COCs bilden eine neue Klasse thermoplastischer, amorpher Materialien. ^[63b, 64] Diese Polymerklasse hebt sich durch ihre einzigartigen Eigenschaften hervor. Dazu zählen unter anderem die thermische, chemische und mechanische Stabilität, die hohe Transparenz und gute Verarbeitbarkeit. Ebenso besitzen sie eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Die Eigenschaften des COCs variieren mit unterschiedlichen Einbauverhältnissen zyklischer und linearer Olefine. In Form von Verpackungsfilmen, medizintechnischen Produkten oder in Linsen und Sensoren finden die COCs kommerzielle Anwendung. Die

Strukturen von Poly(E)-*co*-poly(CPE)_{VIP} und Poly(E)-*co*-poly(NBE)_{VIP} sind in Abbildung 9 dargestellt.^[65]

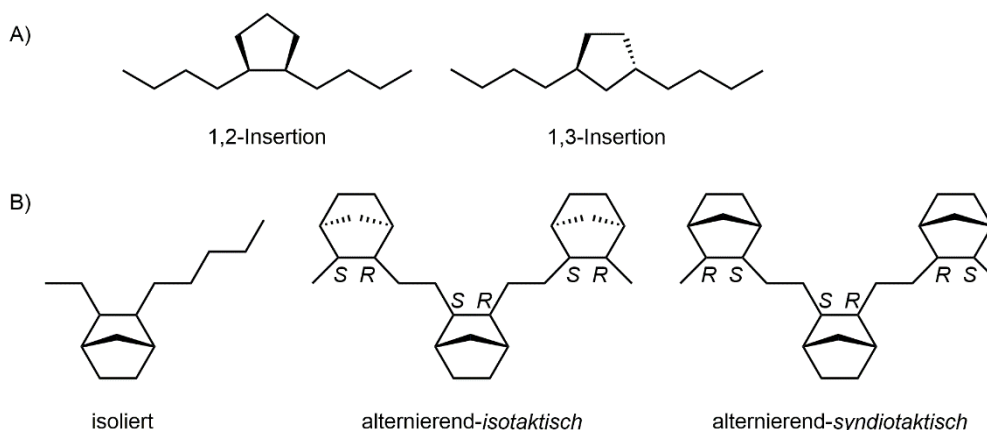


Abbildung 9: Strukturen der Zyклоolefin-Copolymere Poly(E)-*co*-poly(CPE)_{VIP} (A) und Poly(E)-*co*-poly(NBE)_{VIP} (B).

1.3.2 Ring öffnende Metathese Polymerisation (ROMP)^[66]

Die ROMP gehört zur Klasse der Olefinmetathesereaktionen. Wie in Abbildung 10 dargestellt, findet bei der Olefinmetathese formal ein Austausch von Alkylidengruppen zwischen zwei Olefinen statt. Als Katalysatoren dienen Übergangsmetallalkyliden-Komplexe.

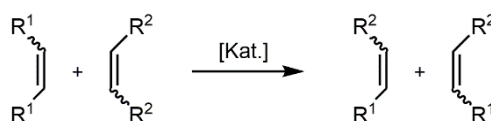


Abbildung 10: Schematischer Ablauf der Olefinmetathese.

1971 postulierten *Chauvin* und *Hérison* den bis heute noch geltenden Reaktionsmechanismus der Metathesereaktionen.^[67] Entsprechend Abbildung 11 erfolgt hierbei eine [2+2]-Zykloaddition des Olefins an das Metallcarben, wobei sich ein Metallazyklobutankomplex bildet. Das gewünschte Produkt sowie ein neues Metallalkyliden werden durch anschließende [2+2]-Zykloreversion gebildet.

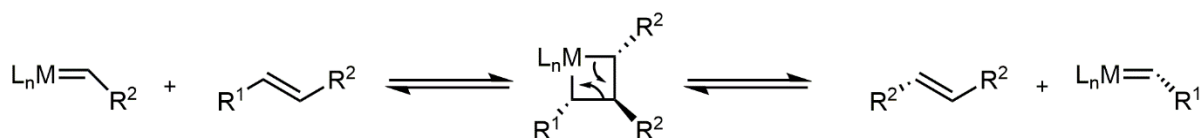


Abbildung 11: Reaktionsmechanismus der Olefinmetathese nach *Chauvin*.

Zu den klassischen Olefinmetathesereaktionen zählen, neben der ROMP, die Kreuzmetathese (CM, engl. cross metathesis), die Ringschlussmetathese (RCM, engl. ring-closing metathesis), die azyklische Dien-Metathese Polymerisation (ADMET Polymerisation, engl. acyclic diene

metathesis polymerization); die Enin-Metathese (EYM, engl. Enyne metathesis), die 1-Alkinpolymerisation und die Zyklopolymerisation.^[68]

Bei der Ring öffnenden Metathese Polymerisation werden, wie in Abbildung 12 schematisch dargestellt, mono-(CPE oder COE) und bityklische (NBE) Olefine unter Verwendung eines Übergangsmetallalkyden-Komplexes mittels Ringöffnung polymerisiert. Die ROMP stellt eine spezielle Form der koordinativen Polymerisation dar und gehört, zusammen mit der Ziegler-Natta-Polymerisation, zur Klasse der Polyinsertion.

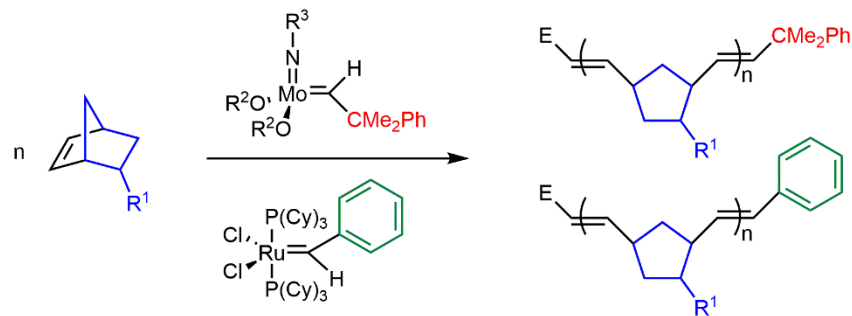


Abbildung 12: Die Ring öffnende Polymerisation am Beispiel des bicyklischen Monomers Norbornen unter Verwendung der Übergangsmetallalkyden-Komplexe auf Molybdän- und Ruthenium-Basis.

Die Triebkraft der Reaktion ist die Verringerung der Ringspannung. Diese Verringerung tritt während des Einbaus des Monomers in die wachsende Kette auf. Die gebräuchlichsten Monomere besitzen in der Regel eine ausreichend hohe Ringspannung ($> 5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[69] Eine Ausnahme bildet dabei Zyklohexen, das aufgrund seiner geringen Ringspannung nur schwer polymerisierbar ist. Der prinzipielle Mechanismus der ROMP ist in Abbildung 13 illustriert.

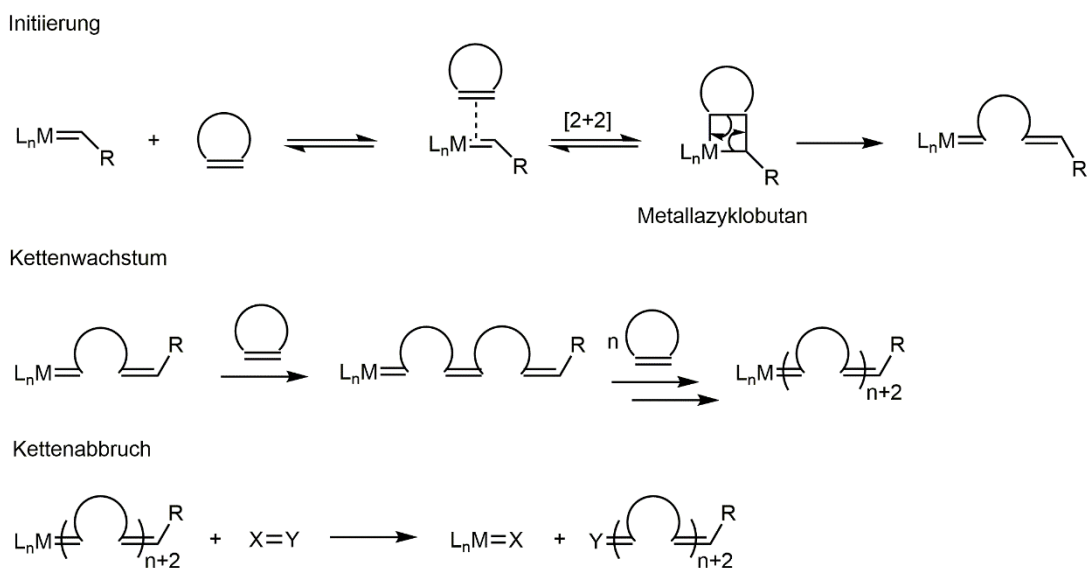


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Mechanismus der Ring öffnenden Metathese Polymerisation.

Als Initiatoren für die Olefinmetathese dienen heutzutage wohldefinierte Katalysatoren auf Molybdän-, Wolfram- und Rutheniumbasis. Die Vorläufer dieser Katalysatoren waren *in situ* synthetisierte Alkyldiene. Diese wurden beispielsweise aus Metallsalzen der VI. Nebengruppe und Alkylierungsmitteln (Alkylolithium oder Alkylaluminium) hergestellt. Trotz zahlreicher Untersuchungen gelang es jedoch nicht bei diesen Verbindungen die aktive Spezies eindeutig zu bestimmen oder die Art der Liganden und die Oxidationsstufe den Komplexen eindeutig zuzuordnen. Aufgrund dessen wurden diese Verbindungen als undefinierte Katalysatoren bezeichnet. Die von *Fischer* synthetisierten und von *Chauvin* im Metathesemechanismus postulierten Metallcarbene bildeten die Grundlage für die Erforschung der wohldefinierten Katalysatoren.^[70] Das in Abbildung 14 dargestellte Fischer-Carben^[71] war der erste synthetisierte Metallcarben-Komplex, jedoch konnte seine katalytische Wirkung in einer Olefinmetathesereaktion nicht nachgewiesen werden. Das Metallzentrum liegt hier in einer niedrigen Oxidationsstufe (W^0) vor.

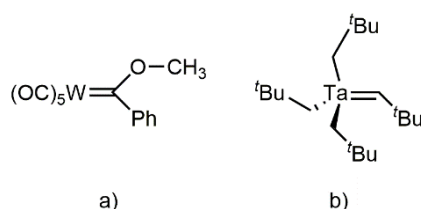


Abbildung 14: a) erster von *Fischer* isolierter Metallcarbenkomplex; b) von *Schrock* synthetisierter, stabiler Metall-Alkyldienkomplex auf Tantal-Basis.

1974 isolierte *Schrock*^[72] das erste stabile Tantalalkyliden (Abbildung 14b). In diesem Komplex liegt das Tantalatom in der höchsten Oxidationsstufe (Ta^V) vor und die positive Ladung ist nicht am Alkyldien C-Atom sondern am Metallatom lokalisiert. Durch Umsetzung von $[Ta(CH_2-tBu)_3Cl_2]$ mit Neopentylolithium wird unter Abspaltung von Lithiumchlorid die instabile Zwischenstufe $[Ta(CH_2-tBu)_5]$ gebildet. Mittels der anschließenden Abspaltung des α -Wasserstoffatoms einer benachbarten Alkylgruppe, die als Base fungiert, wird das Produkt $[Ta(CH-tBu)(CH_2-tBu)_3]$ gebildet (intramolekularer Zerfall). Die Fischer- und Schrock-Carbene werden in Kapitel II.2.1 ausführlich behandelt.

Schrock et al. synthetisierten ebenfalls den in Abbildung 15 dargestellten Alkyldienkomplex auf Wolfram-Basis, der sehr gute Aktivitäten in der Olefinmetathese aufweist. Die sterische Abschirmung des Metallzentrums und die Stabilisierung des Komplexes gegen bimolekularen Zerfall werden durch den sterisch anspruchsvollen und kovalent gebundenen Imidoligand gewährleistet.^[73] Analog zu dem Wolframkatalysator wurden die ebenfalls in Abbildung 15 dargestellten wohldefinierten Katalysatoren auf Molybdän-Basis hergestellt. Der Vorteil solcher Komplexe liegt neben der leichteren Herstellung und den niedrigeren Herstellungskosten in der

geringeren Stabilität der Metallazyklobutan-Zwischenstufen. Da die Metall-Ligand-Bindung schwächer ist, können die Olefine leichter abgespalten werden.^[74]

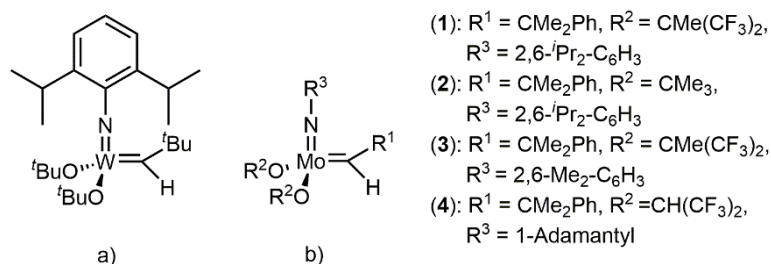


Abbildung 15: Von Schrock et al. synthetisierte, wohldefinierte Katalysatoren auf a) Wolfram- und b) Molybdänbasis.

Diese Schrock-Katalysatoren weisen eine deutlich höhere katalytische Aktivität in der Olefinmetathese auf. Durch die Abgabe des freien Elektronenpaares vom Stickstoffatom in das freie *d*-Orbital des Metallzentrums wird eine Pseudo-Dreifachbindung und dadurch ein 14-Elektronen-Komplex gebildet. Der Bindungswinkel von $\text{M-N-C}_{\text{ipso}}$ beträgt dadurch 180° . Das an der M=C -Doppelbindung beteiligte *d*-Orbital steht in Folge dessen senkrecht zur entsprechenden Ebene. Daraus ergeben sich zwei im Gleichgewicht stehende stereoisomere Formen der Komplexe, die sogenannten *syn*- und *anti*-Alkylidene. In Abbildung 16 sind die beiden Rotamere dargestellt. Der Rest am Alkyliden-C-Atom zeigt im *anti*-Alkyliden vom Imidoliganden weg, im *syn*-Alkyliden zum Imidoliganden hin. Aufgrund α -agostischer Wechselwirkungen ist das *syn*-Rotamer stabilisiert und gegenüber der reaktiveren *anti*-Form thermodynamisch begünstigt.^[70] Sowohl elektronische Eigenschaften als auch sterische Ansprüche der Liganden am Metallzentrum haben einen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts.

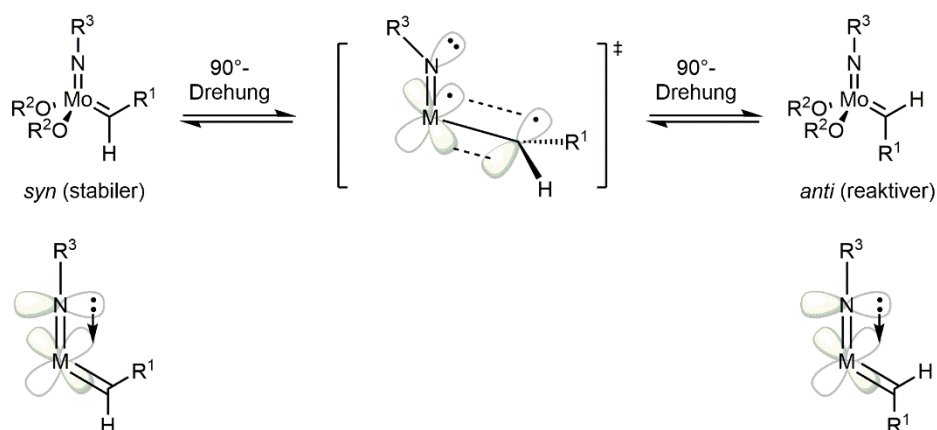


Abbildung 16: Darstellung der *syn*- und *anti*-Formen in Molybdänalkylidenkomplexen.

Aufgrund der hervorragenden Reaktivitäten und der hohen Toleranz gegenüber einer großen Anzahl an funktionellen Gruppen wie beispielsweise Amidinen, Anhydriden, Ethern oder Estern sind Molybdänkomplexe ausgezeichnete Metatheseinitiatoren. Die Handhabung ist jedoch

durch die hohe Luft- und Sauerstoffempfindlichkeit dieser Verbindungen erschwert. Sowohl die Katalysatorsynthese, als auch katalytische Reaktionen, müssen unter Ausschluss protischer Verbindungen unter Inertgasatmosphäre erfolgen.

Die Entwicklung wohldefinierter, luftstabiler und gegenüber funktionellen Gruppen toleranter Ruthenium-Katalysatoren wurde von *Grubbs* geprägt. Hierfür sei auf einschlägige Literatur verwiesen.^[75]

Im Arbeitskreis von *Buchmeiser* wurde eine neue Klasse wohldefinierter, metatheseaktiver Molybdän- und Wolframalkylidenkomplexe mit *N*-heterozyklischen Carben-Liganden (NHC-Liganden) etabliert.^[76] Im Gegensatz zu den klassischen Schrockkatalysatoren sind die M-NHC-Komplexe fünffach koordinierte, 16-Elektronen-Spezies, die zwei Carbene, nämlich das Schrock-Carben und das *N*-Heterozyklische Carben, beinhalten. Diese Komplexe haben das Potenzial zur Ausbildung stabiler, chiraler kationischer Spezies, in denen die positive Ladung am Metallzentrum durch den NHC-Liganden stabilisiert wird. Darüber hinaus zeigen sie eine ausgezeichnete Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wie beispielsweise Hydroxyl-, Nitril- und Aldehydgruppen, wodurch sie sich als vielversprechende Katalysatoren für die Olefinmetathese auszeichnen.

I.3.3 Zusammenhang zwischen VIP und ROMP

Zyklische Olefine wie NBE sind entsprechend Abbildung 17 auf drei unterschiedlichen Wegen polymerisierbar.

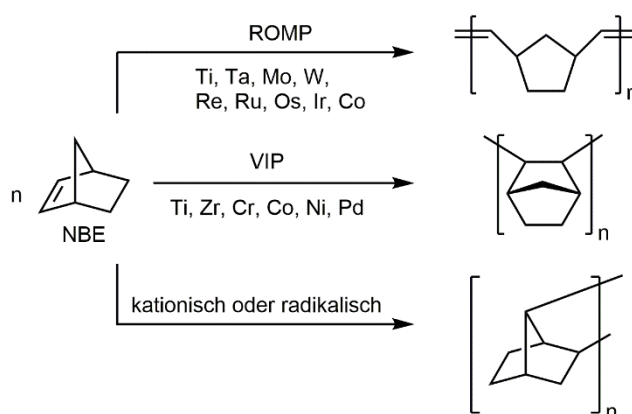


Abbildung 17: Darstellung der drei unterschiedlichen Polymerisationswege für Norbornen.^[77]

Die Vinylinsertionspolymerisation zyklischer Olefine wurde bereits in Kapitel I.3.1 erörtert. Im Gegensatz dazu sind die Untersuchungen zur kationischen und radikalischen Polymerisation von NBE rar.^[78] Hierbei werden in der Regel NBE-Oligomere mit niedrigen Molekulargewichten isoliert. Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation dienen zum Beispiel Azobis(isobutyronitril) (AIBN) oder ^tButylperacetat. Die gängigste Methode zur NBE-Polymerisation ist

die Ring öffnende Metathese Polymerisation. Im sogenannten Norsorex Verfahren^[79] findet die ROMP von Norbornen auch industriell Anwendung. Dabei werden heterogene Katalysatoren wie beispielsweise $\text{RuCl}_3 / \text{HCl}$ in Butanol verwendet. Homogene Katalysatoren für die Polymerisation von NBE wurden abgesehen von den in Kapitel 1.3.2 erwähnten Katalysatoren auf Molybdän-, Wolfram- und Ruthenium-Basis unter anderem auch auf Titan^[80]-, Zirkonium-, Hafnium^[81]- und Vanadium^[82]-Basis synthetisiert und angewendet.

Die VIP und die ROMP gehören zur Klasse der Polyinsertion. Obwohl die aus der VIP und ROMP resultierenden Polymere eine völlig unterschiedliche Mikrostruktur und entsprechend unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, gibt es dennoch einige Ähnlichkeiten zwischen den beiden Polymerisationsarten. Dies wird bei Betrachtung der beiden Reaktionsmechanismen (Abbildung 7 und Abbildung 13) deutlich. Bei beiden koordiniert das Monomer zunächst an das Übergangsmetall und wird durch eine [2+2]-Zykloaddition, mit anschließender [2+2]-Zykloreversion zwischen die wachsende Polymerkette und das Metallzentrum eingeschoben. Der Schlüsselschritt ist bei beiden die Ausbildung des Metallzyklobutankomplexes als Intermediat. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten wurden bereits Ende der 60er Jahre Untersuchungen durchgeführt, die die simultane Vinylinsertionspolymerisation und Ring öffnende Metathese Polymerisation zyklischer Olefine mit α -Olefinen behandelten. Die sich daraus ergebenden Polymere würden sowohl VIP- als auch ROMP-abgeleitete Wiederholungseinheiten innerhalb einer Polymerkette beinhalten. *Montroni* und *Dall'Asta*^[83] konnten anhand von IR-Spektren das Vorhandensein gesättigter und ungesättigter Wiederholungseinheiten innerhalb einer Polymerkette bei der Copolymerisation von Ethylen und Zyklobuten aufzeigen. Anhand dessen postulierte *Ivin*^[84] einen Mechanismus zur Erklärung der durch VIP- und ROMP-abgeleiteten Wiederholungseinheiten im Polymer. Wie in Abbildung 18 zu sehen, setzt die Umwandlung einer VIP-aktiven Spezies in eine ROMP-aktive Spezies und *vice versa* einen α -H-Additions- und Eliminierungsschritt voraus.

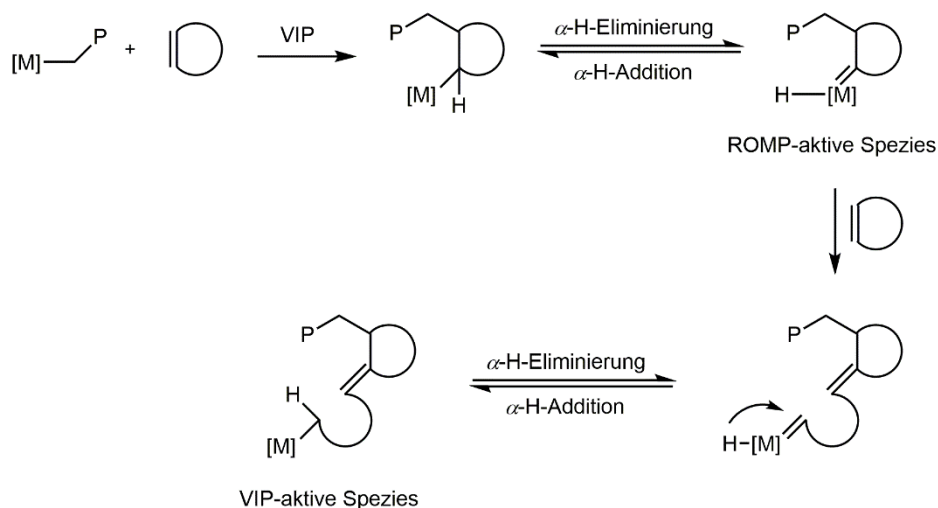


Abbildung 18: Von *Ivin* postulierter Mechanismus für den Wechsel zwischen VIP- und ROMP-aktiver Spezies.^[84]

Ungesättigte und gesättigte NBE-Fragmente konnten ebenfalls von *Farona et al.*^[85] durch die Verwendung von $Mo(CO)_5py / AlEtCl_2$ oder $Re(CO)_5Cl / AlEtCl_2$ beobachtet werden. *Grubbs et al.*^[86] gelang die kontrollierte Umwandlung einer ROMP-aktiven Spezies in eine VIP-aktive. Wie aus Abbildung 19 ersichtlich, wird hierbei die in der ROMP-aktive Titanazyklobutan-Verbindung nach der Ausbildung eines ROMP-abgeleiteten Polymerblocks in die VIP-aktive Spezies durch den Zusatz von Methanol oder Ethanol umgewandelt. Nach Aktivierung mit Et_2AlCl ist diese Spezies in der Lage Ethylen mittels Vinylinsertion zu polymerisieren, wodurch ein $Poly(NBE)_{ROMP}$ - $Poly(E)$ -Blockcopolymer gebildet wird.

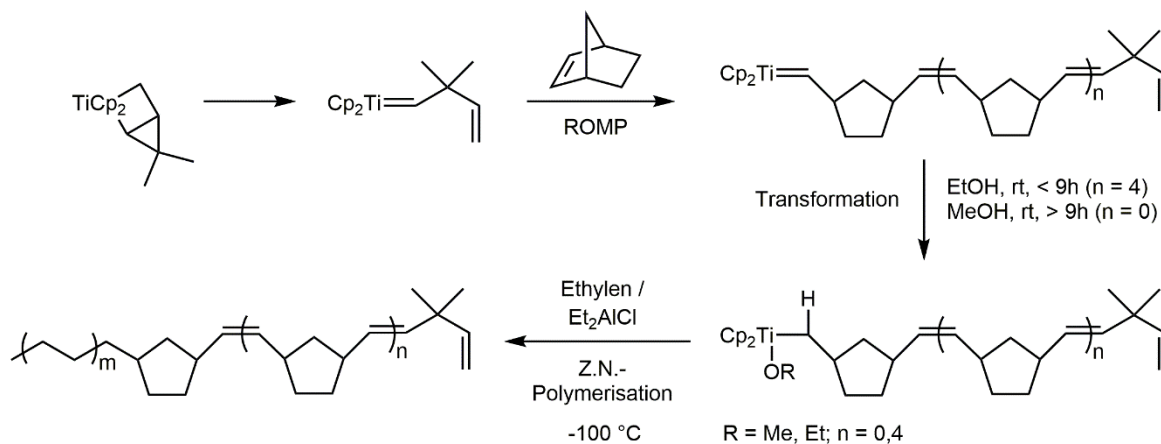


Abbildung 19: Irreversibler Wechsel von ROMP auf VIP von *Grubbs et al.*^[86]

2000 berichteten *Kaminsky et al.*^[87] über die einmalige Umwandlung einer VIP-aktiven Spezies in eine ROMP-aktive durch den Zusatz eines reaktiven Übertragungsreagenzes wie beispielsweise Phenylacetylen. Ihnen gelang die Synthese von $Poly(NBE)_{VIP-co}$ - $poly(NBE)_{ROMP}$, $Poly(NBE)_{VIP-co}$ - $poly(CPE)_{ROMP}$ und $Poly(NBE)_{VIP-co}$ - $poly(COE)_{ROMP}$, jedoch konnten diese

Polymere aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht eindeutig mittels ^{13}C NMR Spektroskopie, DSC und GPC charakterisiert werden.

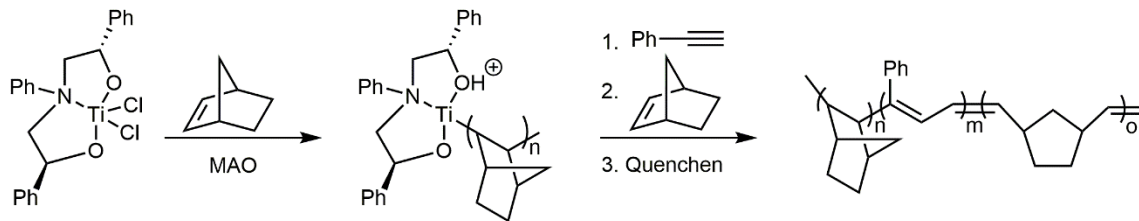


Abbildung 20: Irreversibler Wechsel von VIP auf ROMP von *Kaminsky et al.*^[87]

I.4 Motivation^[88]

Wie anfänglich erwähnt, machen Polyolefine (darunter Polyethylen und Polypropylen) knapp 50 % der weltweiten Gesamtkunststoffproduktion aus. Die vielfältigen Anwendungsbereiche der Polyolefine wurden bereits in Abbildung 1 vorgestellt. Aufgrund der niedrigen Herstellungskosten und ihrer hervorragenden Eigenschaften sind sie ein fester Bestandteil des alltäglichen Lebens geworden.^[89] Diese Eigenschaften, wie beispielsweise die Inertheit gegenüber organischen Lösungsmitteln, die Schmelzverarbeitbarkeit und die Langzeitstabilität sind durch die unpolare Beschaffenheit der Polyolefine gegeben, jedoch erschwert diese Unpolarität gleichzeitig die weitere Verarbeitung der Polyolefine, wie beispielsweise das Beschichten oder Bedrucken.^[88] Die Einführung funktioneller Gruppen hat einen enormen Einfluss auf die Polymereigenschaften.^[90] Um beim Beschichten, Bedrucken oder Lackieren von Polyolefinen eine ausreichende Haftung zu gewährleisten, ist die Einführung polarer Gruppen in die Polyolefine unabkömmlich. *Bis dato* wird dies industriell durch harsche Bedingungen, unter anderem durch chemische Modifizierung mit $\text{Cl}_2 / \text{SO}_2$, realisiert. Aufgrund des sehr ausgeprägten oxophilen Charakters der frühen Übergangsmetalle ist die direkte Copolymerisation von α -Olefinen mit funktionellen Monomeren zu Polyolefinen mit hohen Molekulargewichten schwer realisierbar. Die Einführung funktioneller Gruppen mittels polymeranaloger Umsetzungen an unpolaren Copolymeren, die einen wesentlichen Anteil an Doppelbindungen in der Polymerkette aufweisen, scheint daher erstrebenswert.^[91]

Entsprechend Abbildung 19 und Abbildung 20 erfordert die Umwandlung einer ROMP-aktiven in eine VIP-aktive Spezies oder *vice versa* die externe Zugabe von Reaktanden, um den Polymerisationsprozess zu unterbrechen. Dies würde sich durch die Entwicklung maßgeschneiderter Katalysatoren, die in der Lage sind den Wechsel zwischen den beiden Spezies mehrfach und reversibel auszuführen, erübrigen. Dieser Ansatz mit dem intramolekularen α -H-Additions- und Eliminierungsschritt ist in Abbildung 21 dargestellt.

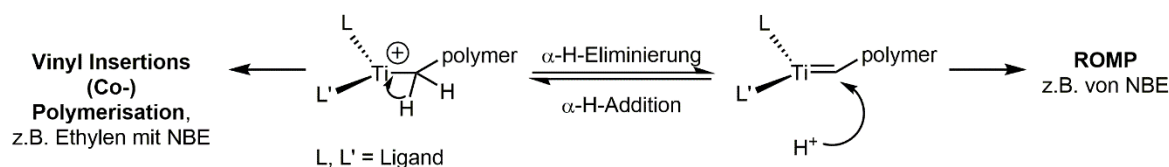


Abbildung 21: Schematische Darstellung des reversiblen Wechsels zwischen einer VIP-aktiven und ROMP-aktiven Spezies und *vice versa* mittels eines α -Eliminierungs- / α -Additions-Schritts.

Ebenso wären solche Katalysatorsysteme in der Lage in kontrollierter Weise Copolymere zu erzeugen, die sowohl gesättigte als auch ungesättigte Sequenzen in der gleichen Polymerkette enthalten.^[92] Um die oben erwähnten funktionellen Polyolefine herzustellen, können die Doppelbindungen innerhalb der Copolymere anschließend mittels Borylierung, Hydrobromierung, Hydroaminierung, Hydroxylierung, Atomtransfer-Radikalpolymerisation oder durch sichtbares Licht indizierte Pfropfung postmodifiziert werden.^[88, 91]

Buchmeiser et al. gelang die Synthese maßgeschneiderter Gruppe IV-Katalysatoren, die nach Aktivierung mit MAO in der Copolymerisation von Ethylen mit zyklischen Olefinen Polyolefine mit hohen Molekulargewichten und ROMP- und VIP- abgeleiteten Sequenzen innerhalb einer einzigen Polymerkette aufweisen.^[93] Die Einführung des *N*-(6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin-Liganden ist hierbei der Schlüsselschritt. Der Ligand kann, entsprechend Abbildung 22, reversibel sowohl ein Proton von dem VIP-aktiven kationischen Metallalkylkomplex abstrahieren als auch an den ROMP-aktiven Metallalkylidenkomplex addieren.

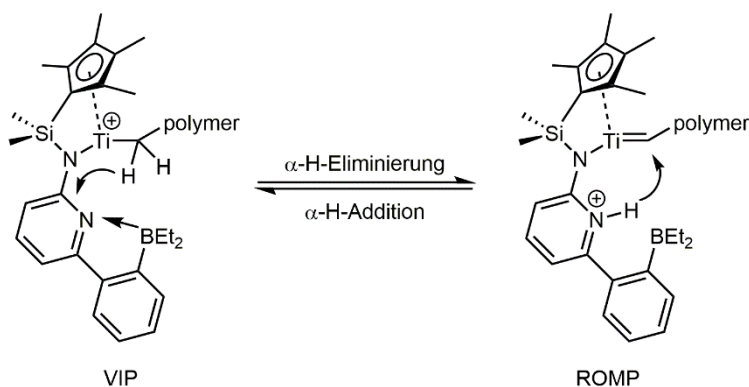


Abbildung 22: Maßgeschneiderte Komplexe von *Buchmeiser et al.* für den mehrfachen, reversiblen Wechsel zwischen VIP- und ROMP-aktiven Spezies.

Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für die im folgenden Abschnitt ausgeführte Entwicklung weiterer aktiver Katalysatoren für die Tandem- VIP und ROMP in der Copolymerisation von Ethylen mit zyklischen Olefinen wie NBE und CPE.

I.5 Ergebnisse und Diskussion

Das in diesem Kapitel behandelte Thema ist Bestandteil der Publikation: van der Ende, M., Wang, D., Frey, W., Buchmeiser, M.R., *ChemCatChem* **2017**, 9, 1242-1252.

Die nächsten Unterkapitel befassen sich mit der Synthese des neuartigen, symmetrischen Liganden Bis(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin sowie der Umsetzung dieses Liganden mit entsprechenden Titanpräkursoren zur Darstellung der Gruppe IV Komplexe. Abschließend werden die Polymerisationsreaktionen mit diesen Komplexen nach Aktivierung mit MAO diskutiert.

I.5.1 Ligandensynthese und Darstellung der Komplexe Ti-1 und Ti-2

Die durchgeführte Synthese der borylierten Liganden und des entsprechenden Ti-Komplexes sind in Abbildung 23 dargestellt. Ausgehend von 2-Amino-6-brompyridin und 2,6-Dibrompyridin wurde der diborylierte Ligand **5a** in drei Stufen durch Modifikation der bereits publizierten Syntheseverfahren hergestellt.^[93a, 94]

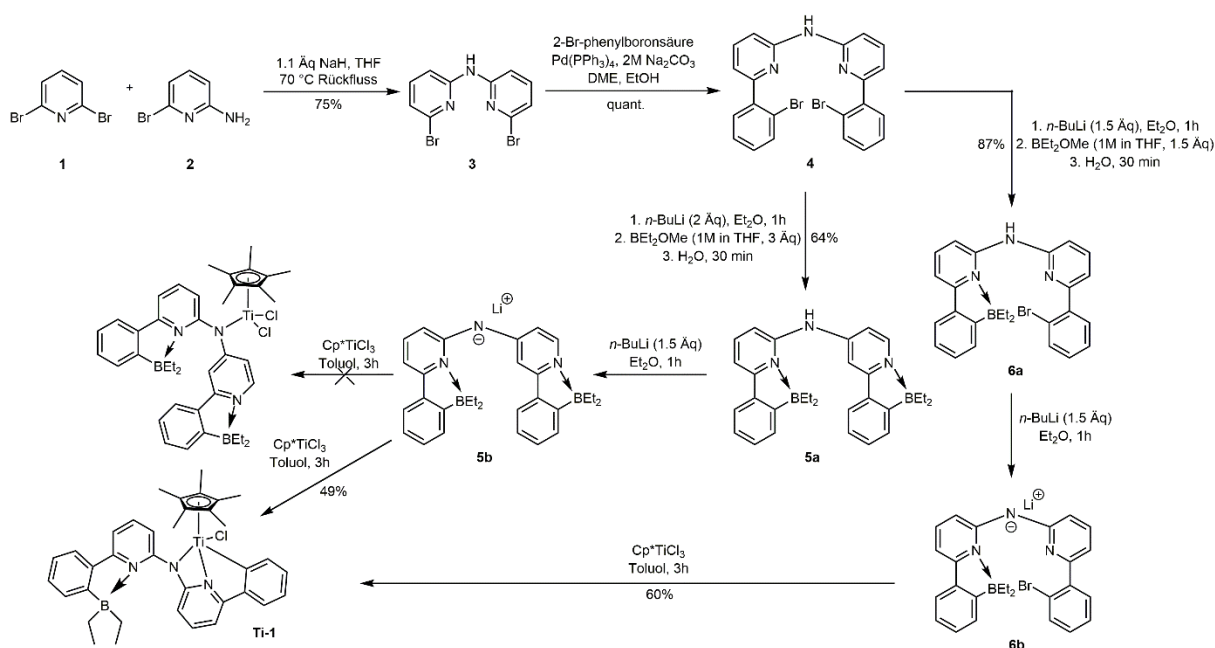


Abbildung 23: Syntheseroute zur Herstellung von Ti-1.

Die Einkristallröntgenstruktur von **5a** sowie relevante Bindungslängen und Winkel sind in Abbildung 24 dargestellt. Ligand **5a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $C222_1$, $a = 1093.81(9)$ pm, $b = 1863.07(9)$ pm, $c = 1258.01(7)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 4$. Hierbei koordinieren beide Pyridyl-Stickstoffatome mit einem N-B-Abstand von $166.15(4)$ pm an die Boryl-Gruppen.

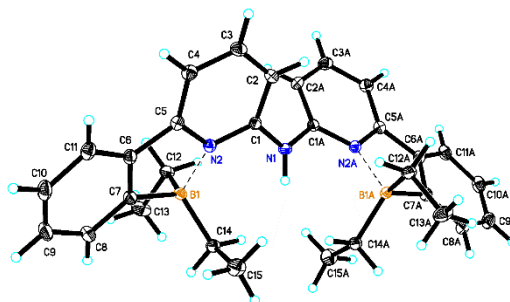


Abbildung 24: Einkristallröntgenstruktur von **5a**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$): N(1)-H(1) 84.3, N(1)-C(1) 138.83(11), B(1)-C(7) 161.26(15), B(1)-C(14) 162.29(15), B(1)-N(2) 166.15(4), B(1)-C(12) 163.49(15); N(2)-C(5)-C(6) 110.02(9), C(1)-N(1)-C(1A) 123.42(12).

Die anschließende Deprotonierung von **5a** erfolgte mit *n*-BuLi in Et₂O bei -37 $^{\circ}$ C. Das Lithiumsalz **5b** wurde durch Entfernen des Lösungsmittels gewonnen und ohne weitere Aufarbeitung direkt verwendet. Die Umsetzung von **5b** mit Pentamethylzyklopentadienyltitantrichlorid (Cp*TiCl₃) führte zur Ausbildung eines dunkelroten Feststoffs. **Ti-1** wurde aus Toluol umkristallisiert. Die Einkristallröntgenstruktur ist in Abbildung 25 abgebildet.

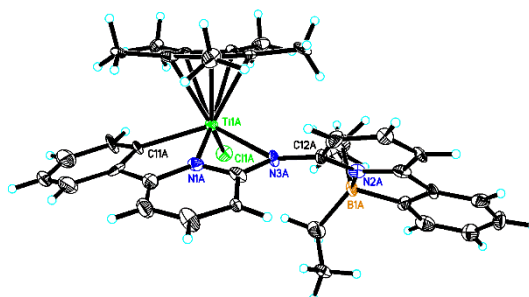


Abbildung 25: Einkristallröntgenstruktur von **Ti-1**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Ti(1)-N(1) 201.4(6), Ti(1)-C(11) 222.2(6), Ti(1)-Cl(1) 225.53(19), Ti(1)-N(3) 243.9(5), N(3)-C(12) 139.3(8), N(2)-B(1) 164.9(9); N(1)-Ti(1)-N(3) 57.7(2), N(3)-C(12)-N(2) 118.3(6), C(12)-N(2)-B(1) 128.6(5), Cl(1)-Ti(1)-C(11) 90.02(18).

Ti-1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, $a = 860.67(7)$ pm, $b = 3455.(3)$ pm, $c = 1396.9(12)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$, $\beta = 97.178(5)^{\circ}$, $Z = 4$. Wider Erwarten wird mittels der oben beschriebenen Umsetzung der beiden Komponenten nicht der erhoffte Cp*Titandichlorid-Komplex gebildet. Stattdessen weist die Kristallstruktur von **Ti-1** eine zusätzliche Ti-C-Bindung auf, die durch die Reaktion einer Diethylborylgruppe mit dem Chlorsubstituenten an Ti gebildet wird. Der dadurch gebildete chirale Komplex liegt in seiner racemischen Form vor. Dies geht aus der nichtchiralen Raumgruppe hervor. Das Pyridyl-Stickstoffatom koordiniert mit einem N-B-Abstand von 164.9(9) pm an die Boryl-Gruppe. In bisher publizierten Titanamidokomplexen

liegen die Ti-N-Bindungslängen im Bereich von 188.90 – 193.19 pm.^[93a, 93d, 95] Im Vergleich dazu sind die Ti-N-Bindungslängen in **Ti-1** mit Ti(1)-N(1) 201.4(6) pm und Ti(1)-N(3) 243.9(5) pm wesentlich länger. Dies ist auf den großen sterischen Anspruch des Liganden zurückzuführen. Dahingegen ist die Ti-Cl-Bindung in **Ti-1** mit 225.53(19) pm kürzer als die Ti-Cl-Bindungen in den bisher publizierten Titanamidokomplexen, die im Bereich von 226.7 – 230.3 pm liegen. Der vorgeschlagene Mechanismus für die Bildung von **Ti-1** aus der Reaktion von **5b** mit Cp*TiCl₃ ist in Abbildung 26 dargestellt.

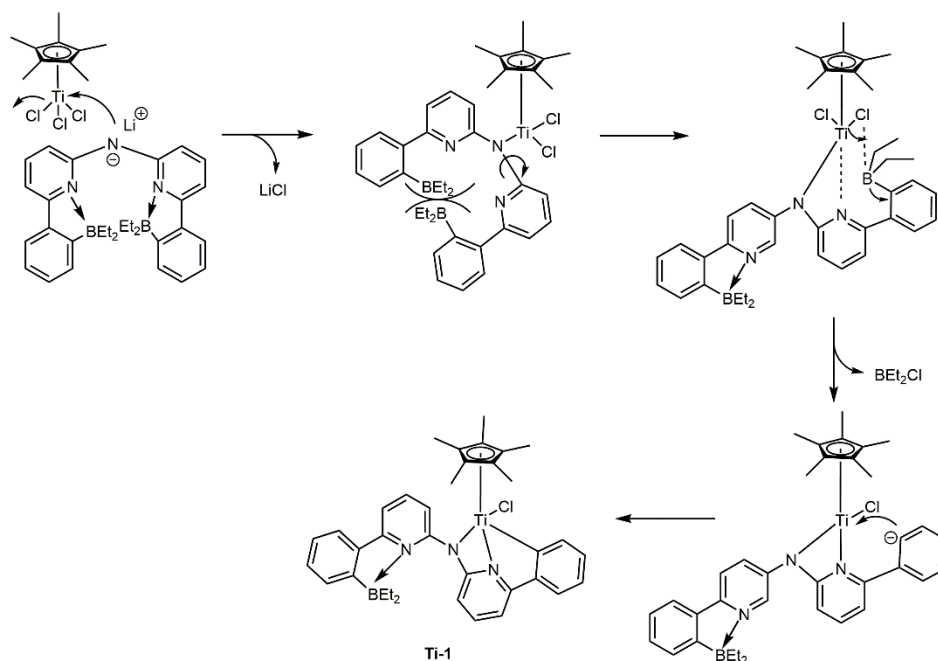


Abbildung 26: Postulierter Mechanismus für die Bildung von **Ti-1** ausgehend von **5a** und Cp*TiCl₃.

Unter Abspaltung von LiCl koordiniert der deprotonierte Ligand im ersten Schritt mit dem zentralen N-Atom an das Metallzentrum. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Aminoboraneinheiten rotiert der Ligand. Folglich kann eine weitere Ti-N-Bindung gebildet werden, die zu einer hohen Elektronendichte am Metallzentrum führt. Die Eliminierung von ClBEt₂ führt schließlich zur Ausbildung eines Carbanions und auf diese Weise zur Bildung der Ti-C-Bindung.

Um die Rolle der Diethylborylgruppe in dieser Reaktion aufzuklären, wurde zudem der in Abbildung 23 dargestellte Ligand **6a** mit nur einem Diethylborylrest synthetisiert. Die Herstellung erfolgte analog der Vorgehensweise für **5a**. Durch Umkristallisation aus Aceton konnten Kristalle isoliert werden, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur von **6a**, relevante Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 27 zusammengefasst.

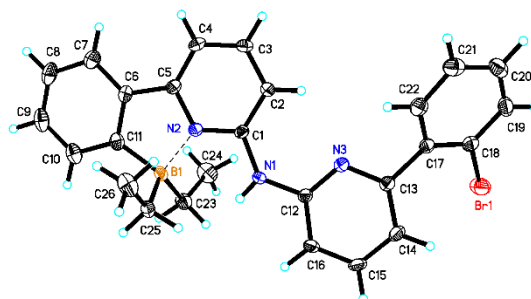


Abbildung 27: Einkristallröntgenstruktur von **6a**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$): N(1)-H(1) 82.(2), N(1)-C(1) 137.0(3), N(1)-C(12) 139.0(3), B(1)-C(23) 163.2(3), B(1)-C(25) 162.1(3), B(1)-N(2) 164.7(3), Br(1)-C(18) 190.7(2); C(1)-N(2)-B(1) 127.62(16), C(1)-N(1)-C(12) 131.41(18), N(2)-C(1)-N(1) 113.70(17).

Die Deprotonierung mit *n*-BuLi und die anschließende Reaktion mit Cp^*TiCl_3 ergab erneut einen dunkelroten Feststoff, der anhand der Einkristallröntgenstrukturanalyse ebenfalls als **Ti-1** identifiziert werden konnte. Überraschenderweise wurde die Ti-C-Bindung hierbei durch die Spaltung der C-Br-Bindung gebildet, wobei die Diethylborylgruppe unberührt blieb. Der Grund für die bevorzugte Bildung der Titanaazacyklopentadien-Struktur mittels der Abspaltung von Br-Cl ist jedoch unklar. Die sich durch die Umsetzung von **6b** und Cp^*TiCl_3 ergebende isomorphe Form von **Ti-1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 859.12(5)$ pm, $b = 1330.29(8)$ pm, $c = 3524(2)$ pm, $\alpha = 84.734(4)^\circ$, $\beta = 84.037(4)^\circ$, $\gamma = 82.037(4)^\circ$, $Z = 4$. Das Stickstoffatom koordiniert hier ebenfalls mit einem N-B-Abstand von 164.7(3) pm an die Boryl-Gruppe.

Ein weiterer Ansatz zur Untersuchung der BEt_2 -Gruppe war die Synthese des in Abbildung 28 dargestellten Liganden **8**. Dieser beinhaltet eine *N*-(6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin-Einheit und besitzt ansonsten keinerlei mögliche Abgangsgruppen.

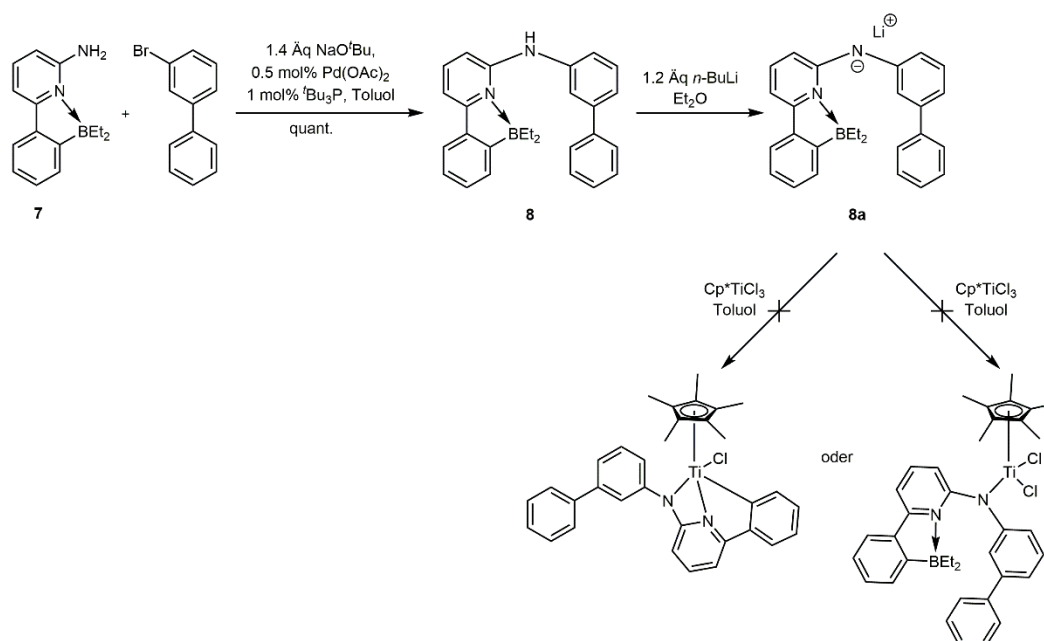


Abbildung 28: Synthese von Ligand **8** ausgehend von 6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-amin (**7**) und 3-Brombiphenyl, mit anschließender Deprotonierung und direkter Umsetzung mit Cp^*TiCl_3 .

Hierfür wurde 6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-amin (**7**) wie in der Literatur^[93b] beschrieben hergestellt und mit dem kommerziell erhältlichen 3-Brombiphenyl zu **8** umgesetzt. Ligand **8** wurde mit *n*-BuLi deprotoniert und direkt mit Cp^*TiCl_3 in Toluol umgesetzt. Es konnten jedoch keine der beiden in Abbildung 28 dargestellten Ti-Komplexe mit diesem Liganden isoliert werden.

Die Notwendigkeit der Borylgruppe für die Ausbildung von **Ti-1** wird durch die Umsetzung von Ligand **4** mit Cp^*TiCl_3 deutlich. **4** enthält keine BEt_2 -Gruppen und führt nach vorausgehender Deprotonierung mit Lithiumhexamethyldisilazid und Umsetzung mit Cp^*TiCl_3 zur Ausbildung von **Ti-2**. Wie in Abbildung 29 zu sehen ist, besitzt **Ti-2** eine „reguläre“ Struktur. Ohne Eliminierung eines Substituenten koordiniert der Bis(6-(2-bromphenyl)pyrid-2-yl)amin-Ligand nur über das zentrale Stickstoffatom an das Metallzentrum.

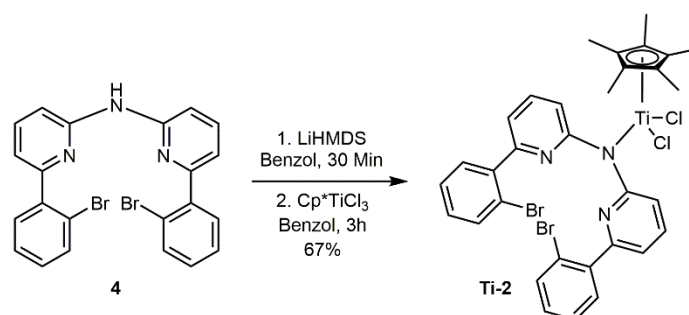


Abbildung 29: Synthese von **Ti-2** ausgehend von Ligand **4** durch Deprotonierung mit LiHMDS und Umsetzung mit Cp^*TiCl_3 .

Die Struktur von **Ti-2** wurde durch 1H und ^{13}C NMR Spektroskopie sowie mittels Elementaranalyse verifiziert.

Um möglicherweise eine „reguläre“ Struktur des Titankomplexes mit dem Liganden **5a** zu erreichen, wurde neben Cp^*TiCl_3 zusätzlich $Cp^*TiCl_2(THF)$ als Titanquelle verwendet. Hierfür wurde $Cp^*TiCl_2(THF)$ zuerst durch Reduktion von Cp^*TiCl_3 mit Zink in THF hergestellt.^[96] Anschließend wurde wie folgt versucht **5a** mit $Cp^*TiCl_2(THF)$ umzusetzen:

- Das Lithiumsalz **5a** und $Cp^*TiCl_2(THF)$ (1.05 Äq) wurden in Toluol gelöst und auf $-37\text{ }^\circ C$ abgekühlt. Die **5a**-Lösung wurde zur Titanlösung zugegeben und bei Raumtemperatur drei Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Celit abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Es entstand ein brauner Feststoff. Da der Ti(III)-Komplex in Toluol bereits eine dunkelbraune Lösung ist, konnte während der Reaktionszeit kein Farbwechsel beobachtet werden.
- Das Lithiumsalz **5a** wurde in Diethylether suspendiert und $Cp^*TiCl_2(THF)$ in THF gelöst. Bei $-37\text{ }^\circ C$ wurde die Katalysatorlösung zur **5a**-Suspension zugegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es erfolgte ein Farbwechsel von blau nach gelb. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim ersten Ansatz.
- **5a** wurde in Toluol und $Cp^*TiCl_2(THF)$ in THF gelöst. Bei $-37\text{ }^\circ C$ wurde die Katalysatorlösung zur **5a**-Suspension zugegeben und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es erfolgte ein Farbwechsel von blau nach dunkelgrün.

Es konnte mit keinem der drei Ansätze das gewünschte Produkt isoliert werden. Ebenso führte eine längere Reaktionszeit bei den verschiedenen Ansätzen nicht zum erwünschten Ziel.

1.5.2 Synthese von Ti-3

Der Austausch von Halogeniden und die Einführung von Alkylsubstituenten in Übergangsmetallpräkatalysatoren der Gruppe IV haben einen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität und die daraus resultierenden Polymere.^[97] Durch thermisch induzierte α -H-Eliminierung ist ausgehend von alkylierten Komplexen die Bildung von Metallalkylidenen möglich.^[98] Diese stellen ROMP-aktive Spezies dar. Abgesehen von der thermischen Induzierung kann die α -H-Eliminierung ebenso durch die Zugabe von PMe_3 , $PPhMe_2$ oder PPh_2Me bewerkstelligt werden.^[99]

Die Modifikation von **Ti-1** erfolgte durch die Umsetzung mit Benzylmagnesiumchlorid ($BnMgCl$) in Diethylether bei $-37\text{ }^\circ C$. Es wurde ein bräunlicher Feststoff isoliert.

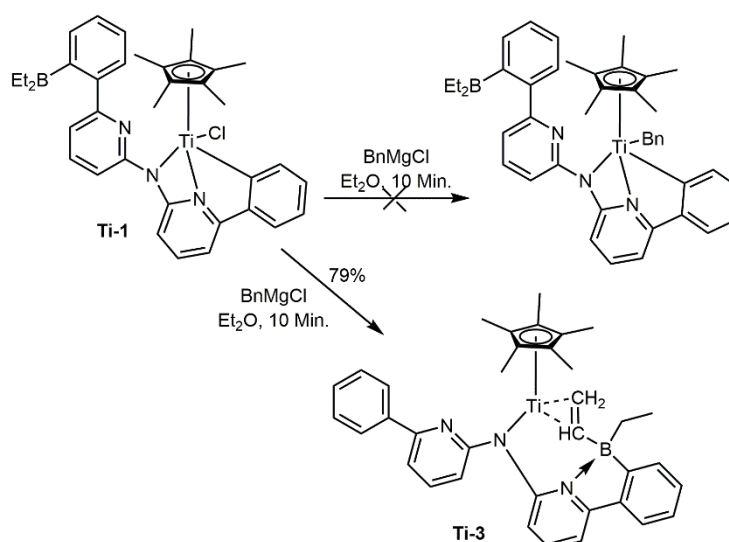


Abbildung 30: Synthese von **Ti-3** durch die Umsetzung von **Ti-1** mit Benzylmagnesiumchlorid in Et_2O .

Wie aus Abbildung 30 ersichtlich, trat anstelle des einfachen Halogenidaustauschs die Bildung eines Pentamethylzyklopentadienyltitanvinylkomplexes auf. **Ti-3** wird am besten als ein mono-substituierter Titanazyklopropan-Komplex beschrieben. Die Strukturaufklärung von **Ti-3** erfolgte anhand der Einkristallröntgenstrukturanalyse und ist in Abbildung 31 dargestellt.

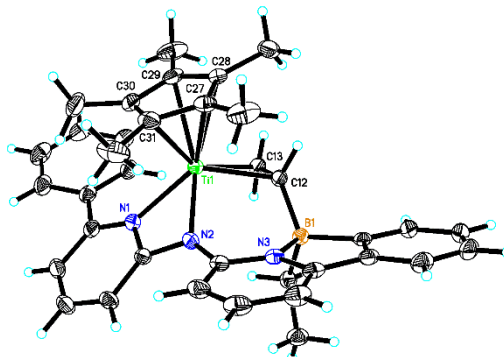


Abbildung 31: Einkristallröntgenstruktur von **Ti-3**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$): Ti(1)-N(1) 223.29(17), Ti(1)-C(12) 216.37(18), Ti(1)-C(13) 211.37(19), Ti(1)-N(2) 208.44(16), C(12)-C(13) 145.9(3); C(13)-Ti(1)-C(12) 39.88(7), N(2)-Ti(1)-N(1) 60.88(6).

Ti-3 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 859.34(4)$ pm, $b = 1300.63(7)$ pm, $c = 1519.36(8)$ pm, $\alpha = 90.274(3)^\circ$, $\beta = 91.569(3)^\circ$, $\gamma = 104.838(2)^\circ$, $Z = 2$. Das Stickstoffatom koordiniert mit einem N-B-Abstand von 164.0(3) pm an die Boryl-Gruppe. Aufgrund des am C(12) gebundenen, sterisch anspruchsvollen Liganden ist die Ti(1)-C(12) Bindungslänge mit 216.37(18) pm länger als die Ti(1)-C(13)-Bindung mit 211.37(19) pm. Die beiden Ti-C-Bindungen in **Ti-3** sind zwar minimal kürzer, aber immer noch vergleichbar mit anderen Titanazyklopropan-

Komplexen.^[100] Dahingegen ist die C=C-Bindung in **Ti-3** wesentlich länger als die der zuvor publizierten Komplexe. Im Vergleich zu C(12)-C(13) 145.9 (3) pm in **Ti-3** liegen diese im Bereich von 128.0(5) – 133.25(17) pm.^[101] Ebenso wird der Standardwert für C=C-Doppelbindungen von 133.1 pm überschritten.^[102]

Die Aufklärung des Mechanismus für die Bildung von **Ti-3** geschah mittels der in Abbildung 32 dargestellten *in situ* 1H NMR Spektroskopie bei Temperaturen zwischen -40 und 40 °C in Toluol- d_8 .

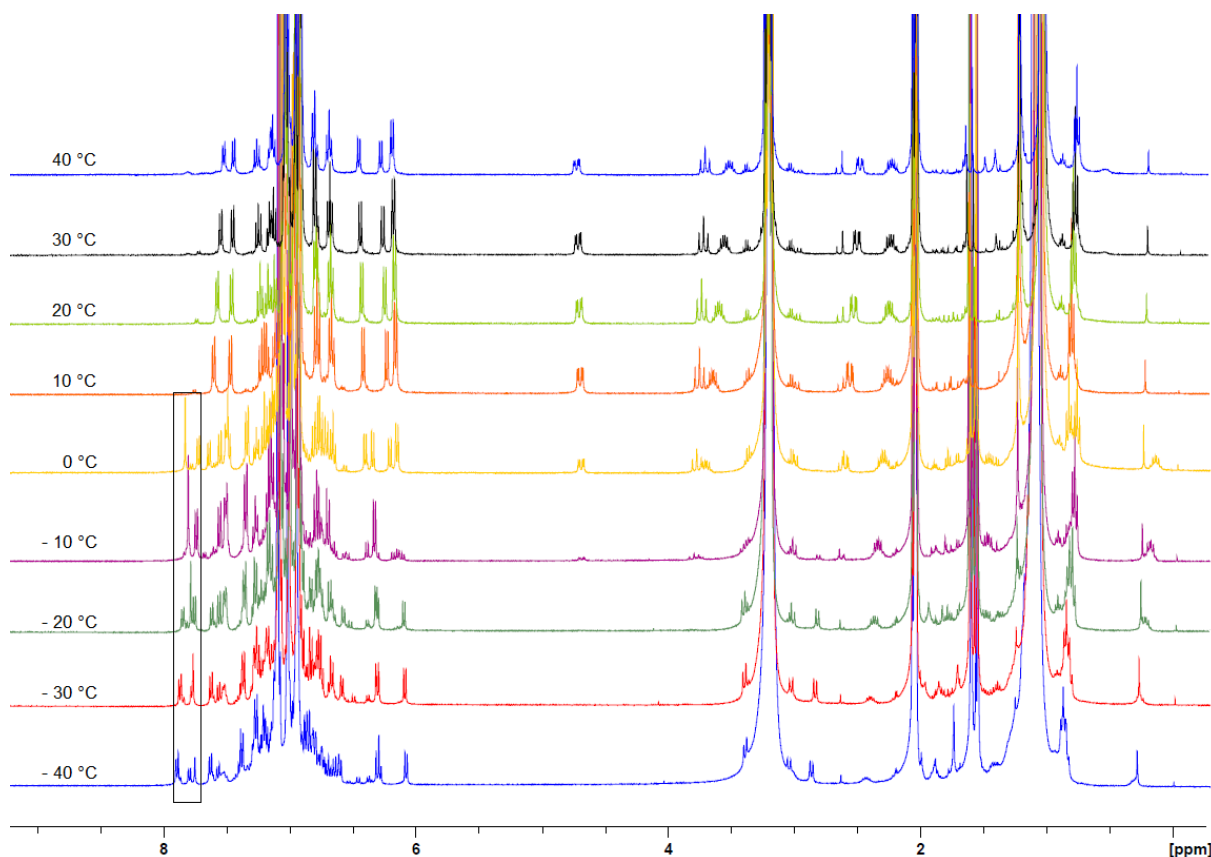


Abbildung 32: *In situ* 1H NMR Messungen im variablen Temperaturbereich von -40 – 40 °C in Toluol- d_8 , Reaktion von **Ti-1** mit Benzylmagnesiumchlorid zu **Ti-3**.

Der anhand dieser Spektren postulierte Mechanismus ist in Abbildung 33 dargestellt. Der erste Schritt beinhaltet die Alkylierung von **Ti-1** mit Benzylmagnesiumchlorid unter Abspaltung von $MgCl_2$. Die zusätzlichen Signale des Benzylsubstituenten sind in den 1H NMR Spektren bei $\delta = 2.89$ und 3.42 ppm ($^3J_{HH} = 9$ Hz) sichtbar. Das acide CH-Proton der Ti- CH_2 -R-Bindung wird auf den Liganden übertragen. Die Ti-C-Bindung bricht und gleichzeitig wird ein Titan-Alkyliden-Komplex gebildet.^[103] Das Alkylidensignal ist in den 1H NMR-Spektren im Temperaturbereich von -40 °C ($\delta = 7.75$ ppm) bis 0 °C ($\delta = 7.84$ ppm) als scharfes Signal sichtbar. Diese chemischen Verschiebungen entsprechen denen von bereits publizierten Ti=CHR-Komplexen, die zwischen $\delta = 5.23$ und 9.91 ppm liegen.^[104] Als Nächstes wird durch die Protonierung des Alkyliden-C-Atoms durch das acide Proton der B- CH_2 -R-

Gruppe eine Titan-Bisalkyl-Spezies gebildet. Die anschließende β -H-Eliminierung und die Abspaltung von Toluol führen zur Ausbildung von **Ti-3**.

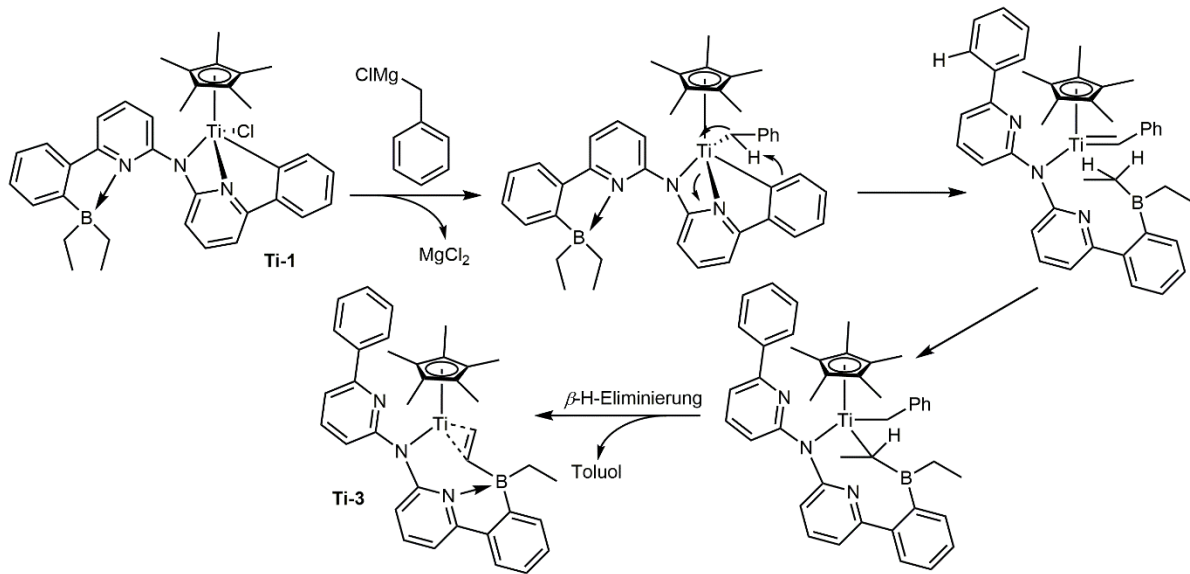


Abbildung 33: Postulierter Mechanismus für die Bildung von **Ti-3**, ausgehend von **Ti-1** und Benzylmagnesiumchlorid.

I.5.3 ¹¹B NMR Spektroskopie bei variablen Temperaturen

Anhand von dynamischen ¹¹B NMR Messungen lässt sich die Wechselwirkung zwischen den Pyridyl- und Boryleinheiten grob abschätzen.^[99e, 105]

Aufgrund dessen wurden von **Ti-1** und **Ti-3** ¹¹B NMR Spektren bei variablen Temperaturen gemessen. Da **Ti-1** in Toluol eine sehr schlechte Löslichkeit aufweist, wurden die NMR Spektren in CD₂Cl₂ im Temperaturbereich von 25 - 60 °C aufgenommen. Diese sind in Abbildung 34 dargestellt. Die ¹¹B NMR Spektren von **Ti-1** zeigen zwei Signale bei $\delta = 6.03$ und 1.21 ppm. Die Verschiebungen sind typisch für vierfach koordiniertes Bor und sind im Einklang mit der Einkristallröntgenstruktur. Der Pyridin-Stickstoff bleibt am Bor gebunden und bildet ein Lewis-Säure / Base-Paar, das bis zu 60 °C nicht dissoziiert. Dies deutet auf eine starke N-B-Bindung und eine damit verbundene hohe Energiebarriere zum Aufbrechen der Bindung hin. Es wurden keine zusätzlichen Signale beobachtet, welche dreifach koordiniertem Bor zugeordnet werden konnten.

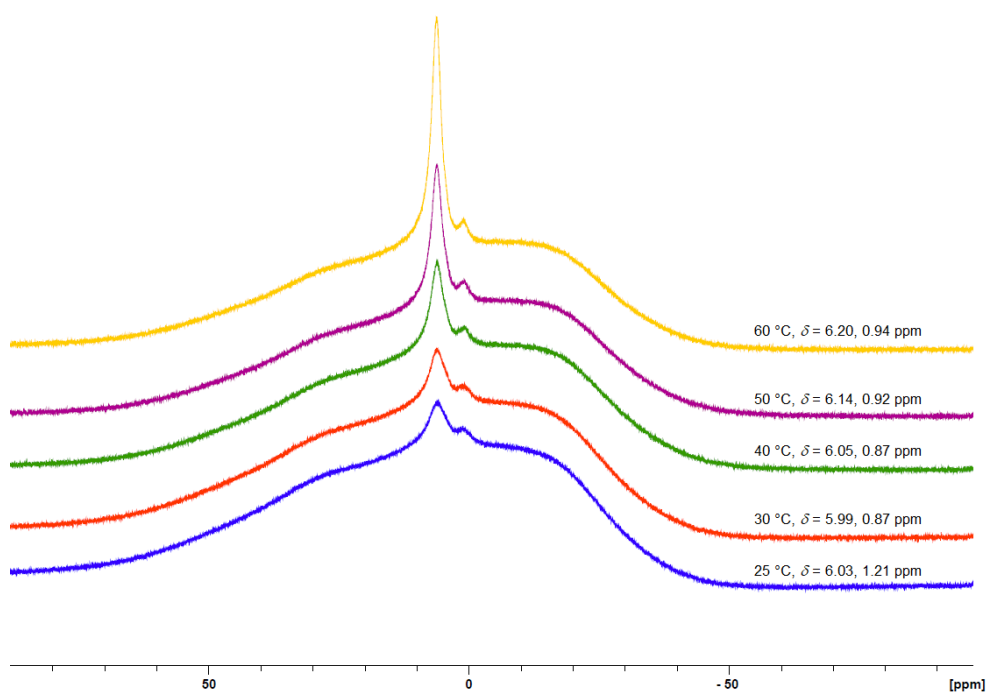


Abbildung 34: ^{11}B NMR Spektren von Ti-1 im Temperaturbereich von 25 – 60 °C in CD_2Cl_2 .

Für Ti-3 wurden die ^{11}B NMR Spektren im Temperaturbereich von 25 – 80 °C in Toluol- d_8 aufgenommen. Diese sind in Abbildung 35 dargestellt. Überraschenderweise wurde eine ^{11}B NMR Verschiebung zwischen $\delta = 1.21$ und 1.95 ppm beobachtet. Dies deutet auf eine vergleichsweise hohe Elektronendichte am B-Atom hin. Selbst bei 80 °C wurden keine zusätzlichen Signale für das dreifach koordinierte B beobachtet, was wiederum auf eine starke N-B-Bindung hinweist.

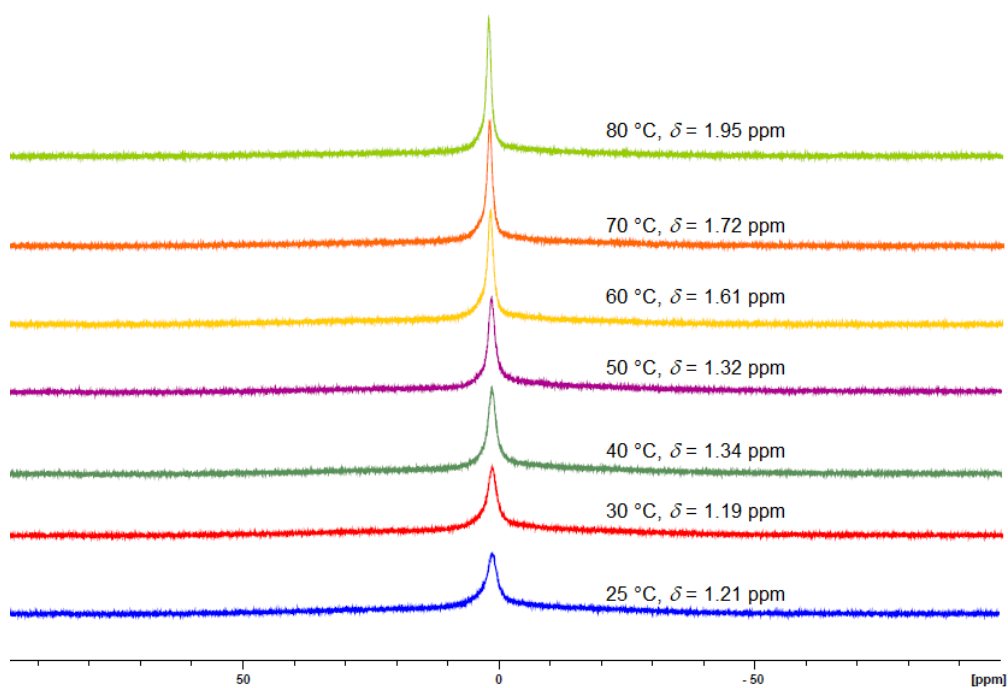


Abbildung 35: ^{11}B NMR Spektren von Ti-3 im Temperaturbereich von 25 – 80 °C in Toluol- d_8 .

I.5.4 Homo- und Copolymerisationen

Die Klasse der Monozyklopentadienyl-Amido-Übergangsmetallkomplexe der IV. Nebengruppe hat beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Dies begründet sich vor allem auf der beachtenswerten Aktivität in der Olefinpolymerisation sowie der Fähigkeit sterisch anspruchsvolle zyklische Olefine zu copolymerisieren.^[28a, 28c, 63a, 106]

Im Nachfolgenden werden die Ergebnisse der Homo- und Copolymerisation von E mit den zyklischen Olefinen NBE und CPE mit den Komplexen **Ti-1**, **Ti-2** und **Ti-3** präsentiert.

I.5.4.1 Homopolymerisation von Ethylen (E) mit Ti-1

Die Homopolymerisation von E mit **Ti-1** wurde in Toluol bei verschiedenen Temperaturen und 4 bar Ethylendruck durchgeführt. **Ti-1** wurde durch MAO unter Verwendung eines Katalysator / MAO-Verhältnisses von 1:2000 aktiviert. Die Ergebnisse der Homopolymerisation sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Ergebnisse der Homopolymerisation von E, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO.

#	Ti-1 / MAO	T [°C]	Polymerausbeute [g]	A ^[a]	T _m ^[b] [°C]
1	1:2000	50	1.7	85	131
2	1:2000	60	7.5	375	132
3	1:2000	70	2.3	115	135

Gesamtvolumen: 250 mL, $t = 1$ h, $p_E = 4$ bar, $5.0 \mu\text{mol}$ Katalysator (3.7 mg). ^[a] Aktivität in $\text{kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, ^[b] anhand von DSC-Messungen bestimmt.

Für **Ti-1** konnten in der Homopolymerisation Aktivitäten von bis zu $375 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ (Tabelle 1, #2) beobachtet werden. Es wurde lineares Polyethylen mit Schmelzpunkten im Bereich von $T_m = 131 - 135$ °C isoliert. Dabei handelt es sich um lineares Polyethylen hoher Dichte mit Molekulargewichten von $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. In den ¹³C NMR Spektren der isolierten PE ist lediglich das Signal für die Methyleninheit bei $\delta = 29.8$ ppm sichtbar. Für entsprechende Verzweigungen des PE konnten keine zusätzlichen Signale beobachtet werden.

I.5.4.2 Homopolymerisation von NBE mit Ti-1

Die Homopolymerisation von NBE wurde bei verschiedenen NBE-Konzentrationen und bei Temperaturen zwischen 50 und 70 °C unter Verwendung von **Ti-1** / MAO durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Es wurden sehr moderate Aktivitäten von bis zu $100 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ erhalten, allerdings zeichneten sich die Homopolymere durch einen sehr hohen *cis*-Gehalt von bis zu 97 % aus.

Tabelle 2: Ergebnisse der Homopolymerisation von NBE, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO.

#	Ti-1 / MAO / NBE	T [°C]	Polymerausbeute [g]	A ^[c]	cis ^[d] [%]
1 ^[a]	1:2000:1000	50	0.37	100	86
2 ^[a]	1:2000:1000	60	0.29	80	81
3 ^[a]	1:2000:1000	70	0.17	45	75
4 ^[b]	1:2000:20000	50	0.22	60	88
5 ^[b]	1:2000:20000	60	0.33	90	97
6 ^[b]	1:2000:20000	70	0.29	80	83

$t = 1$ h, $3.7 \mu\text{mol}$ Katalysator (2.8 mg). ^[a] 25 mL Toluol; $[\text{NBE}] = 0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Kat}] = 0.15\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ^[b] 50 mL Toluol; $[\text{NBE}] = 1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Kat}] = 0.07\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; ^[c] Aktivität in $\text{kg}_{\text{Polymer}}\cdot\text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, ^[d] anhand von ^1H NMR Spektroskopie in 1,1,2,2- $[\text{D}_2]$ Tetrachlorethan bestimmt.

Interessanterweise führte die Homopolymerisation von NBE mit **Ti-1** / MAO zu reinem ROMP-abgeleiteten Poly(NBE), welches keinerlei VIP-abgeleiteten NBE-Sequenzen enthält. Die ^1H und ^{13}C NMR Spektren von Poly(NBE)_{ROMP}, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO bei 60 °C und einem **Ti-1** / MAO / NBE-Verhältnis von 1:2000:20000 (Tabelle 2, #5), sind in Abbildung 36 und Abbildung 37 dargestellt.

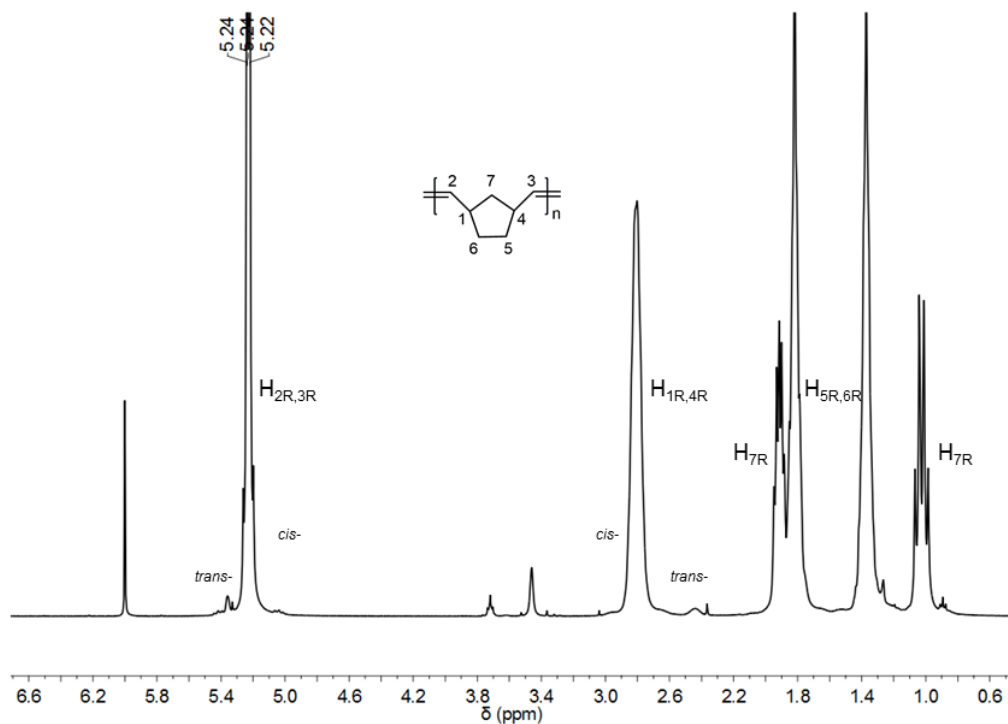


Abbildung 36: ^1H NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** / MAO (Tabelle 2, #5), in 1,1,2,2- $[\text{D}_2]$ Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

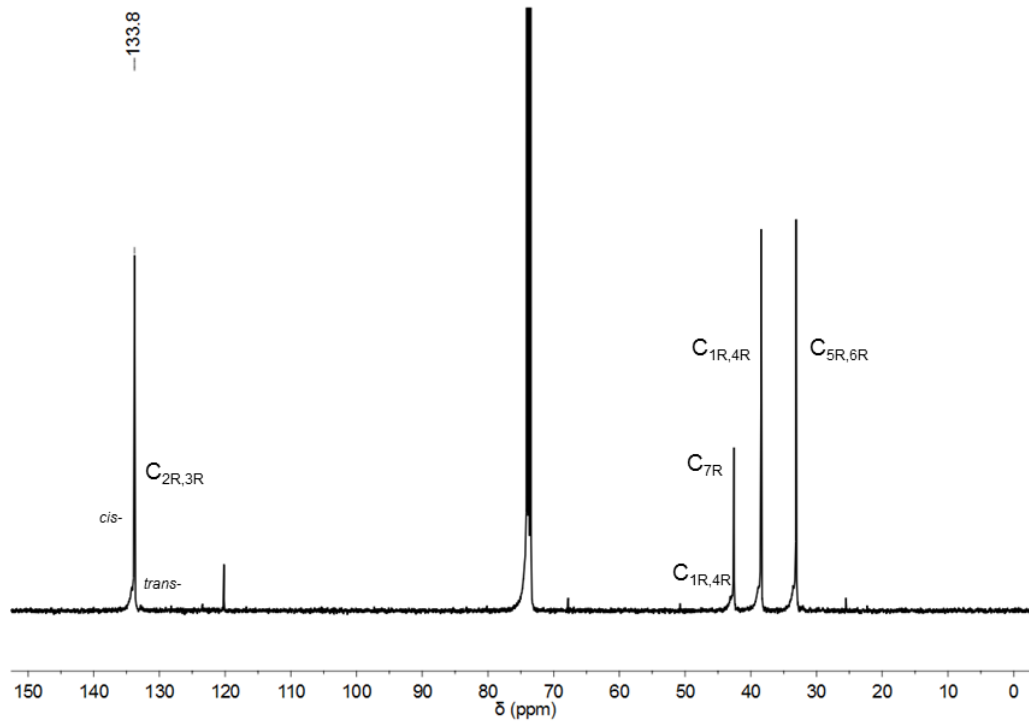


Abbildung 37: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** / MAO (Tabelle 2, #5), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

Hinsichtlich des Mechanismus erfolgt die Bildung von Poly(NBE)_{ROMP} durch das Vorhandensein von Alkylidenspezies.^[80, 99b-e, 103, 107] In Anbetracht der Struktur von **Ti-1** und der Ausbildung reiner Poly(NBE)_{ROMP} findet die Insertion von NBE in den kationischen Metallkomplex zwischen der Metall-Aryl-Bindung statt. Im Falle einer sehr hohen NBE-Konzentration und in Abwesenheit von E wird eine α -H-Eliminierung induziert und dadurch ein ROMP-aktives Titanalkyliden ausgebildet. Die α -H-Eliminierung kann in diesem Falle durch die freie Pyridingruppe im 6-[2-(Diethylboryl)phenyl]pyrid-2-yl-Rest erfolgen. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 38 illustriert.

Alternativ könnte die Bildung einer Titanmethylidenspezies durch die α -H-Eliminierung von methyliertem **Ti-1** vorstattengehen. Jedoch konnten keine der terminalen Vinylgruppen, die sich aus einem solchen Reaktionsweg ergeben würden, unter Verwendung der NMR Spektroskopie beobachtet werden.

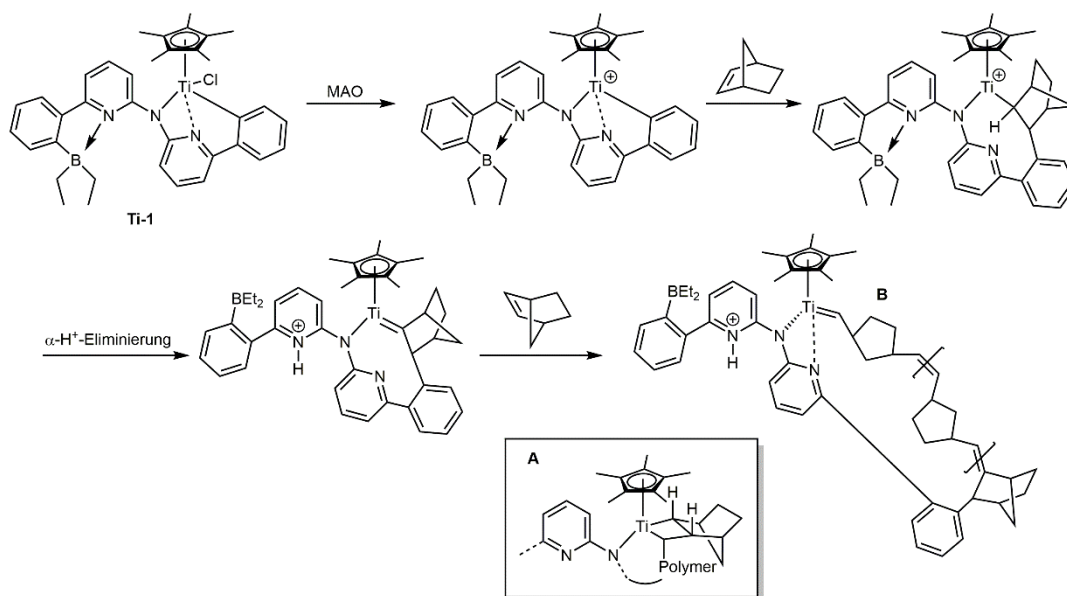


Abbildung 38: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von $Poly(NBE)_{ROMP}$.

Der hohe *cis*-Anteil der resultierenden Polymere ist typisch für Metallkomplexe mit Cp^* -Liganden,^[93e] als direkte Konsequenz des beträchtlichen sterischen Anspruchs des Liganden. Das NBE-Molekül wird gezwungen vorwiegend *anti* an die wachsende Polymerkette zu addieren, wodurch die *cis*-Doppelbindung gebildet wird.

Entsprechend Abbildung 39 ergeben sich für ROMP-abgeleitetes $Poly(NBE)$ vier mögliche stereoreguläre Polymerstrukturen.^[108]

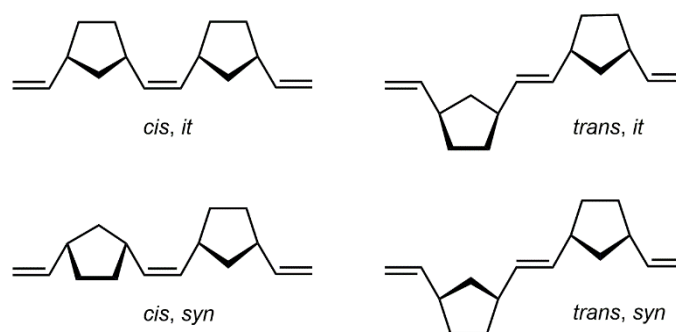


Abbildung 39: Vier Möglichkeiten der stereoreguläre Polymerstrukturen von $Poly(NBE)_{ROMP}$.^[108a]

Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von $Poly(NBE)_{ROMP}$ in $CHCl_3$, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO, erfolgte die Bestimmung der Taktizität wie im Folgenden beschrieben.

Schrock *et al.*^[109] gelang die Synthese von > 98 % *cis*, isotaktischem und *cis*, syndiotaktischem $Poly(NBE)$. Die eindeutige Unterscheidung dieser beiden Polymerstrukturen erfolgte anhand von ^{13}C NMR Spektren. Um die Taktizität des **Ti-1**-abgeleiteten $Poly(NBE)$ mit einem *cis*-Gehalt

von 97 % aufzuklären (Tabelle 2, #5), wurden zunächst die in Abbildung 40 dargestellten Schrock-Katalysatoren **S1** und **S2** synthetisiert und in der Homopolymerisation von NBE eingesetzt.

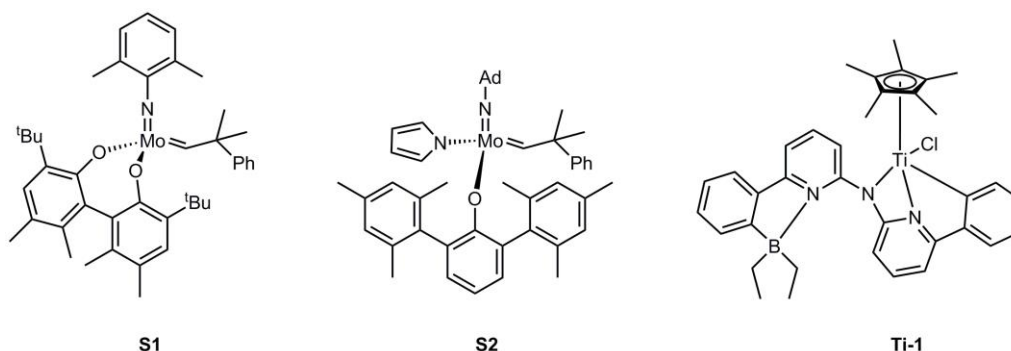


Abbildung 40: Initiatoren, die für die Synthese von *cis*, *isotaktischem* und *cis*, *syndiotaktischem* Poly(NBE) verwendet wurden.

Für *cis*, *it* Poly(NBE) wurde der Bisphenolat-Imido-Alkylden-Initiator Mo(NR)(CHCMe₂Ph)(3,3'-(^tBu)₂-5,5'-6,6'-(CH₃)₄-1,1'-biphenyl-2,2'-diolat) **S1** verwendet. Für die Synthese von *cis*, *syn* Poly(NBE) kam der MAP-Katalysator **S2** zum Einsatz. Die isolierten Polymere wurden durch ¹H und ¹³C NMR Spektroskopie in CDCl₃ bei 22 °C charakterisiert und mit den publizierten Polymeren verglichen. Die chemischen Verschiebungen der charakteristischen Signale für Poly(NBE)_{ROMP} der publizierten und synthetisierten Homopolymere sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Chemische Verschiebungen δ [ppm] von publizierten und synthetisierten *cis*, *it* und *cis*, *syn* Poly(NBE) (¹³C NMR, CDCl₃, 22 °C).

<i>cis</i> , <i>iso</i> Poly(NBE) ^[109] [ppm]	<i>cis</i> , <i>iso</i> Poly(NBE) hergestellt mit S1 [ppm]	<i>cis</i> , <i>syndio</i> Poly(NBE) ^[109] [ppm]	<i>cis</i> , <i>syndio</i> Poly(NBE) hergestellt mit S2 [ppm]
133.87	133.90	133.86	133.87
42.61	42.62	42.68	42.69
38.60	38.61	38.59	38.60
33.24	33.27	33.19	33.21

Eine zusätzliche Charakterisierung der durch **S1** und **S2** hergestellten Polynorbornene in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan erlaubte einen Vergleich der ¹³C NMR Spektren mit dem mit **Ti-1** hergestellten Poly(NBE). Gemäß den chemischen Verschiebungen in Tabelle 4 konnte die Taktizität des **Ti-1**-abgeleiteten Poly(NBE) eindeutig als *syndiotaktisch* identifiziert werden.

Tabelle 4: Chemische Verschiebungen δ [ppm] von *cis*, *it* und *cis, syn* Poly(NBE) hergestellt durch **S1** und **S2**, sowie von Poly(NBE) hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO (¹³C NMR, 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan, 22 °C).

<i>cis,iso</i> Poly(NBE) hergestellt mit S1	<i>cis,syndio</i> Poly(NBE) hergestellt mit S2	97 % <i>cis</i> Poly(NBE) hergestellt mit Ti-1 / MAO
133.90	133.89	133.88
42.59	42.67	42.68
38.52	38.51	38.52
33.25	33.19	33.18

I.5.4.3 Copolymerisation von E mit NBE mit Ti-1

Eine Reihe an Copolymerisationen von E mit NBE wurde unter diversen Bedingungen mit **Ti-1** durchgeführt. Die Ergebnisse der Copolymerisation von E mit NBE bei verschiedenen Temperaturen, Ethylendrücken und Katalysator / MAO /NBE-Verhältnissen sind in Tabelle 5 angegeben. Alle Copolymerisationen wurden in Toluol mit MAO als Cokatalysator durchgeführt.

Tabelle 5: Ergebnisse der Copolymerisation von E mit NBE, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO.

#	Ti-1 / MAO / NBE	p_E [bar]	T [°C]	Polymer- ausbeute [g]	$A^{[a]}$	$C_{NBE}^{[b]}$ [mol-%]
1	1:2000:1000	4	50	4.3	215	< 1
2	1:2000:1000	4	60	3.4	170	< 1
3	1:2000:20000	4	50	2.0	100	10
4	1:2000:20000	4	60	2.5	125	10
5	1:2000:20000	4	75	2.0	100	9
6	1:2000:20000	2	50	1.1	110	11
7	1:2000:20000	2	60	1.5	150	13

Gesamtvolumen: 250 mL, $t = 1$ h, 5.0 μmol Katalysator (3.7 mg). ^[a] Aktivität in $\text{kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, ^[b] Gehalt an inkorporiertem NBE im Copolymer anhand von ¹³C NMR Spektroskopie in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan bestimmt.

Unabhängig von der Temperatur, dem Ethylendruck und der NBE-Konzentration zeigten alle Copolymere nur VIP-abgeleitete Poly(NBE)-Einheiten ohne nachweisbare Mengen an ROMP-abgeleiteten Poly(NBE)-Spezies. Dabei konnten moderate Aktivitäten von bis zu $215 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ beobachtet werden. Mit steigender NBE-Konzentration steigt auch die katalytische Aktivität. Dahingegen hat eine Erhöhung des Ethylendrucks bei gleichbleibender NBE-Konzentration nahezu keine Auswirkung auf die Aktivität.

Der Anteil an inkorporiertem NBE im Copolymer kann mittels der folgenden Gleichung berechnet werden.^[110]

$$C_{\text{NBE}} (\text{mol} - \%) = \frac{\frac{1}{3}(I_{C_{2,3}} + I_{C_{1,4}} + 2 \cdot I_{C_7})}{I_{CH_2}}$$

Bei niedrigen NBE-Konzentrationen wurde ein NBE-Einbau < 1 mol-% mittels ¹³C NMR Spektroskopie nachgewiesen. Selbst bei hohen NBE-Konzentrationen von 2000 Äquivalenten und einem E-Druck von 2 bar wurden nur 13 mol-% NBE in das Copolymer inkorporiert. Der geringe Anteil an inkorporiertem zyklischem Olefin ist höchstwahrscheinlich auf die sterisch gehinderte Umgebung des Ti-Zentrums zurückzuführen. Durch die vorhandene Sterik wird jedoch ebenfalls die β-H-Eliminierung unterdrückt. Dies wird durch die hohen Molekulargewichte der isolierten Copolymere von $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ersichtlich.

Das in Abbildung 41 dargestellte ¹³C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP}, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO (Tabelle 5, #4), deutet auf die Existenz von langen Polyethylenblöcken hin, die durch alt-st-E-NBE-Sequenzen unterbrochen werden.

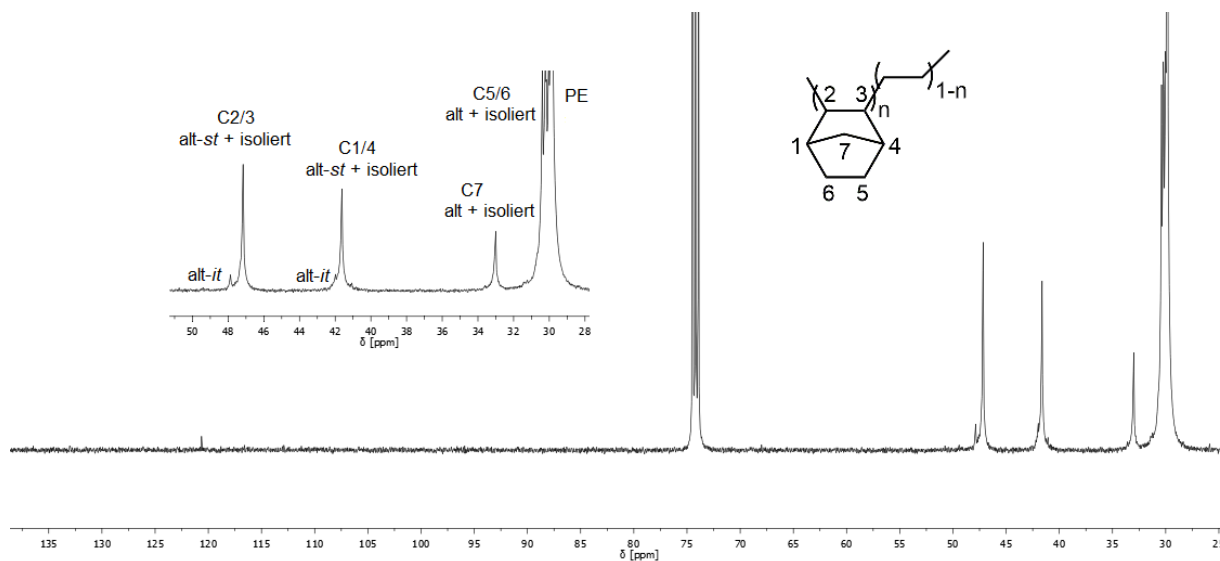


Abbildung 41: ¹³C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP}, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO (Tabelle 5, #4), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

Alle Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP}-Copolymere mit einem Anteil von etwa 10 bis 13 mol-% an inkorporiertem NBE zeigten keinen eindeutigen Schmelzpunkt T_m , sondern schmolzen über einen Temperaturbereich von 70-130 °C. Trotz einer unimodalen Molekulargewichtsverteilung besitzen die Copolymere zwei Rekristallisationsbereiche die in Tabelle 6 aufgelistet sind. Dies deutet auf eine blockartige Zusammensetzung mit Poly(E)- und Poly(E)-alt-poly(NBE)-Sequenzen hin.

Tabelle 6: T_g - und T_m -Bereiche von Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP}, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO.

#	Ti-1 / MAO / NBE	p_E [bar]	$T_{g,onset}^{[a]}$ [°C]	$T_g^{[a]}$ [°C]	$T_{g,end}^{[a]}$ [°C]	$T_m^{[a]}$ [°C]
1	1:2000:1000	4	-	-	-	127
2	1:2000:1000	4	-	-	-	125
3	1:2000:20000	4	- 5.2	- 0.9	1.7	80 - 125
4	1:2000:20000	4	- 5.4	0.1	2.6	75 - 125
5	1:2000:20000	4	- 8.3	- 1.2	1.4	62 - 130
6	1:2000:20000	2	- 4	- 0.8	- 0.3	80 - 130
7	1:2000:20000	2	n.b.	n.b.	n.b.	80 - 125

^[a] Anhand von DSC-Messungen bestimmt.

Tabelle 7: $T_{recryst}$ -Bereiche von Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP}, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO.

#	Ti-1 / MAO / NBE	p_E [bar]	T [°C]	C_{NBE} [mol-%]	$T_{recryst,1}^{[a]}$ [°C]	$T_{recryst,2}^{[a]}$ [°C]
1	1:2000:20000	4	50	10	105 - 88	68 - 48
2	1:2000:20000	4	60	10	106 - 88	70 - 52
3	1:2000:20000	4	75	9	113 - 48	87 - 68
4	1:2000:20000	2	50	11	110 - 87	75 - 56
5	1:2000:20000	2	60	13	105 - 80	65 - 48

^[a] Anhand von DSC-Messungen bestimmt.

I.5.4.4 Copolymerisation von E mit CPE mit Ti-1

Die Ergebnisse der Copolymerisation von E mit Zyklopenten in Toluol bei 50 und 60 °C unter Verwendung von **Ti-1** / MAO mit **Ti-1** / MAO / CPE = 1:2000:20000 sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Im Gegensatz zu bisherigen Bisamidokomplexen der Gruppe IV,^[93b, 93d] die ebenfalls den 6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridyl-2-yl-Rest beinhalten und eine CPE-Inkorporation von < 0.5 mol-% ermöglichten, ist die Menge an CPE, welches in die Copolymere mit **Ti-1** / MAO eingebaut wurde, mit 5.4 mol-% deutlich höher. Im Einklang mit der höheren CPE-Inkorporation wurden die Schmelzpunkte der Copolymere auf $T_m = 123$ °C herabgesenkt. Die resultierenden Copolymere weisen hohe Molekulargewichte von $M_n > 6 \cdot 10^6$ g·mol⁻¹ auf.

Überraschendweise bewirkt die Copolymerisation von E mit CPE unter Verwendung von **Ti-1** keine signifikante Erhöhung der katalytischen Aktivität wie für andere Bisamidokomplexe der Gruppe IV.^[93d]

Tabelle 8: Ergebnisse der Copolymerisation von E mit CPE, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO.

#	Ti-1 / MAO / CPE	T [°C]	Polymerausbeute [g]	A ^[a]	T _m ^[b] [°C]
1	1:2000:20000	50	3.3	165	123
2	1:2000:20000	60	2.8	140	123

^[a] Aktivität in $\text{kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, ^[b] anhand von DSC-Messungen bestimmt.

Ein repräsentatives ¹³C NMR Spektrum von Poly(E)-*co*-poly(CPE), das durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO hergestellt wurde, ist in Abbildung 42 dargestellt. Die Signale bei $\delta = 22.6$ (C₄), 30.6 (C_{3,5}) und 42.7 ppm (C_{1,2}) können den 1,2-inkorporierten CPE-Einheiten zugeordnet werden.

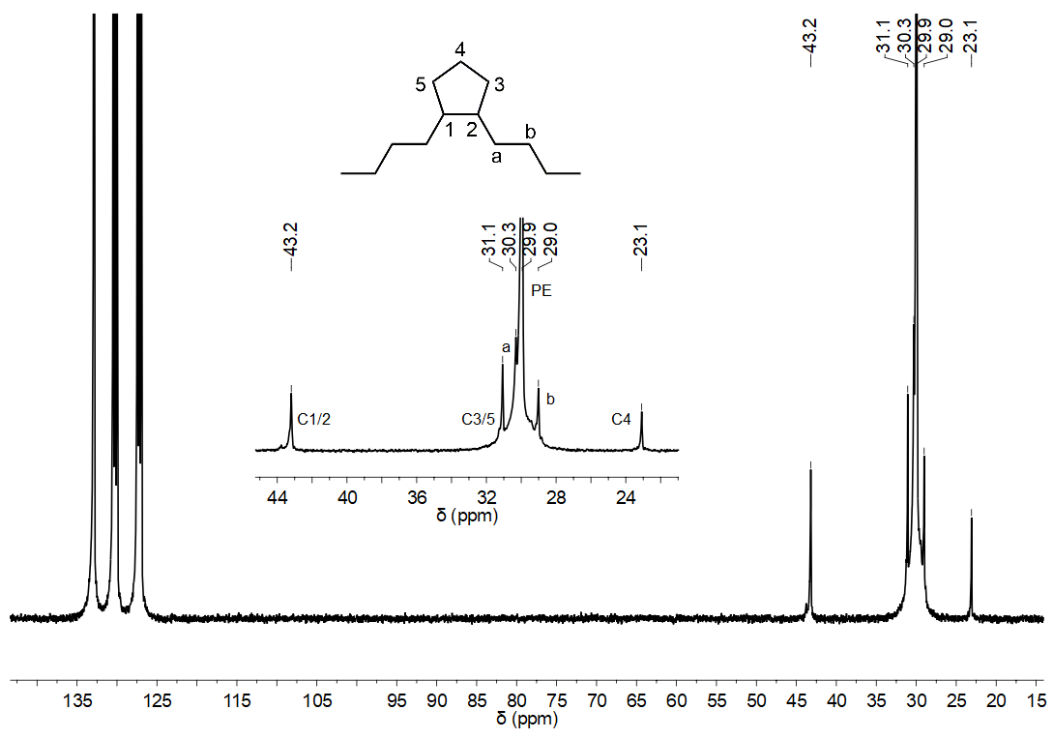


Abbildung 42: ¹³C NMR Spektrum von Poly(E)-*co*-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** / MAO (Tabelle 8, #2), in 1,2-[D₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).

I.5.4.5 Terpolymerisation von E mit NBE und CPE mit Ti-1

Die Terpolymerisation von E mit zwei zyklischen Olefinen, NBE und CPE, wurde bei 55 und 65 °C unter Verwendung von **Ti-1** / MAO mit **Ti-1** / MAO / NBE / CPE = 1:2000:20000:20000 und 4 bar Ethylendruck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Ergebnisse der Terpolymerisation von E mit NBE und CPE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO.

#	Ti-1 / MAO / CPE	T [°C]	Polymerausbeute [g]	A ^[a]
1	1:2000:20000:20000	55	2.4	120
2	1:2000:20000:20000	65	3.8	190

^[a] Aktivität in $\text{kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

Moderate Aktivitäten von bis zu $190 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ wurden beobachtet, wobei die isolierten Terpolymere wiederum hohe Molekulargewichte von $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufwiesen.

In Abbildung 43 sind die ¹³C NMR Spektren der einzelnen Copolymere überlagert. Neben Poly(E)-Sequenzen sind im Poly(E)-co-poly(NBE)-co-poly(CPE)-Copolymer sowohl Poly(NBE)_{VIP} als auch 1,2-insertierte Poly(CPE)-Einheiten mit 11 mol-% inkorporiertem NBE und 3 mol-% inkorporiertem CPE vorhanden.

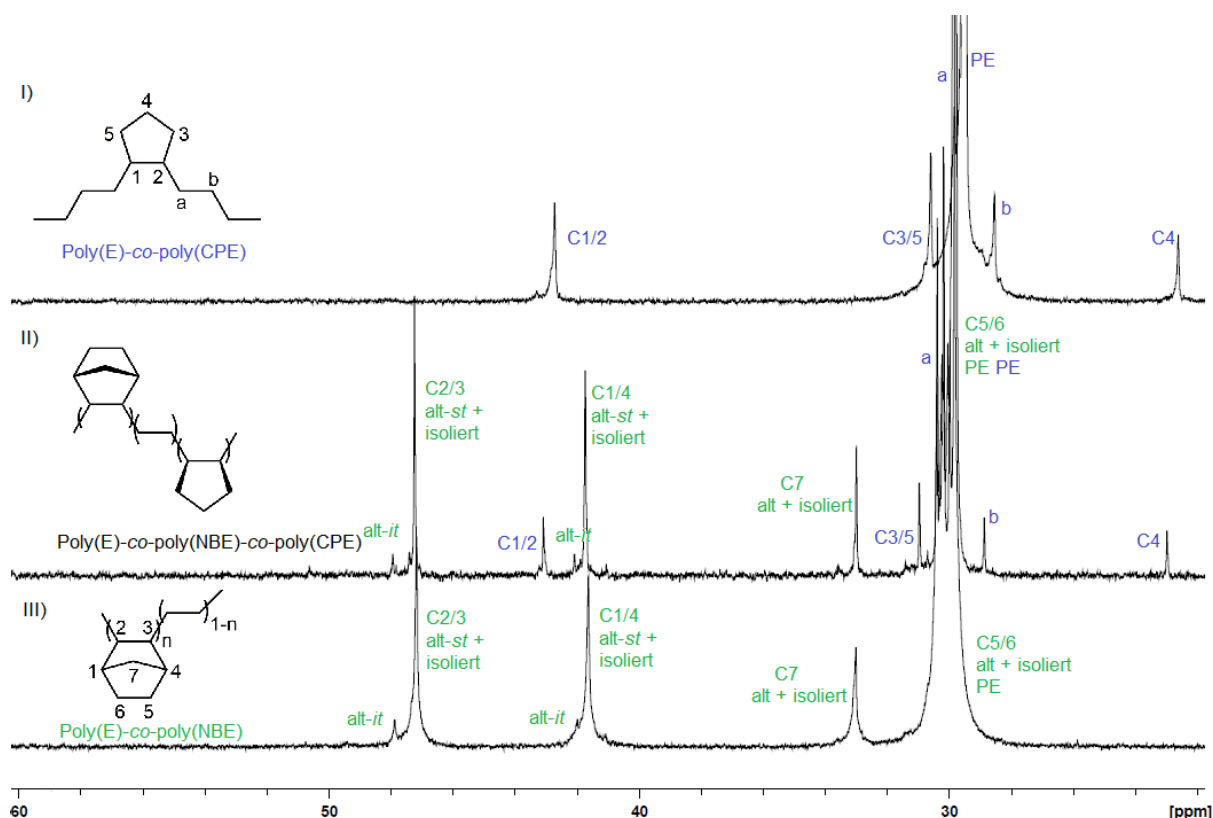


Abbildung 43: Vergleich der ¹³C NMR Spektren von I) Poly(E)-co-poly(CPE) (in 1,2-[D₄]Dichlorbenzol), II) Poly(E)-co-poly(NBE)-co-poly(CPE) (in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan) und III) Poly(E)-co-poly(NBE) (in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan).

Wie in Tabelle 10 und Tabelle 11 zu sehen, schmolzen die Terpolymere über einen weiten Temperaturbereich von 75 – 125 °C und besaßen zwei Rekristallisationsbereiche. Dies stimmt

mit den DSC-Ergebnissen der Poly(E)-*co*-poly(NBE)_{VIP}-Copolymere überein. Dies und die unimodale Molekulargewichtsverteilung weisen wiederum auf eine blockartige Struktur mit Poly(E)-, Poly(E)-*alt*-poly(NBE) und Poly(E)-*alt*-poly(CPE)-Sequenzen hin.

Tabelle 10: T_g - und T_m -Bereiche von Poly(E)-*co*-poly(NBE)_{VIP}-*co*-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO.

#	T [°C]	$T_{g,onset}^{[a]}$ [°C]	$T_g^{[a]}$ [°C]	$T_{g,end}^{[a]}$ [°C]	$T_m^{[a]}$ [°C]
1	55	- 9.3	- 5	- 1.9	75 – 125
2	65	- 9.3	- 4.1	- 1.4	80 - 125

^[a] Anhand von DSC-Messungen bestimmt.

Tabelle 11: $T_{recryst}$ -Bereiche von Poly(E)-*co*-poly(NBE)_{VIP}-*co*-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** mit MAO.

#	Ti-1 / MAO / NBE / CPE	T [°C]	$T_{recryst,1}^{[a]}$ [°C]	$T_{recryst,2}^{[a]}$ [°C]
1	1:2000:20000:20000	55	106 – 92	69 - 50
2	1:2000:20000:20000	65	110 - 88	75 – 60

^[a] Anhand von DSC-Messungen bestimmt.

I.5.4.6 Homo- und Copolymerisation von E mit NBE mit **Ti-2**

Die Homopolymerisation von E und die Copolymerisationen von E mit NBE oder CPE wurden ebenfalls unter Verwendung von **Ti-2** durchgeführt. Als Cokatalysator diente MAO im Verhältnis Katalysator / Cokatalysator von 1:2000. **Ti-2** weist in der Homopolymerisation von Ethylen bei 50 °C eine niedrige Aktivität von $60 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ auf. Das Polymer hat einen Schmelzpunkt von $T_m = 130 \text{ °C}$. Entsprechend Abbildung 44 liefert **Ti-2** im Gegensatz zu **Ti-1** Ethylen-verzweigtes Polyethylen.

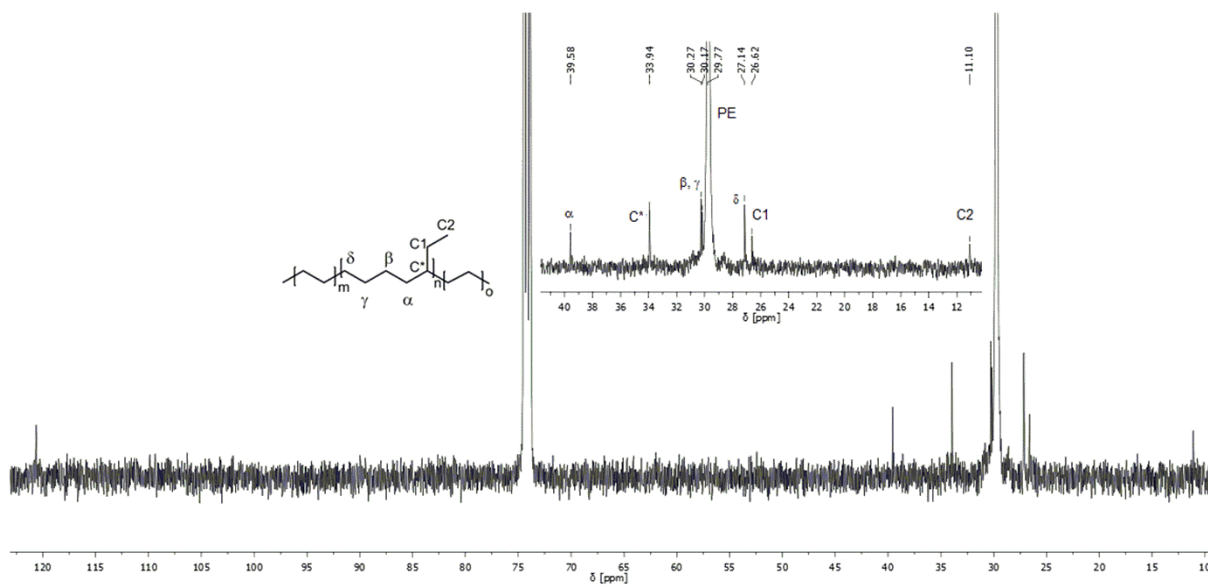


Abbildung 44: ^{13}C NMR Spektrum von Polyethylen, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-2** / MAO (1:2000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2- $[D_2]$ Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der Literatur.^[111] Aufgrund des hohen Molekulargewichts und der daraus resultierenden schlechten Löslichkeit des Polymers konnten im ^{13}C NMR Spektrum keine zusätzlichen Signale für die durch β -H-Eliminierung abgeleiteten Vinylendgruppen beobachtet werden.

In der Copolymerisation von E mit NBE weist **Ti-2** eine Aktivität von $150 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ auf. Analog zu **Ti-1** führte die Copolymerisation mit **Ti-2** / MAO bei 50 °C zu Copolymeren ohne nachweisbare Mengen an ROMP-abgeleiteten Poly(NBE)-Spezies. In Abbildung 45 ist das ^{13}C NMR Spektrum des hergestellten Copolymers Poly(E)-*co*-poly(NBE)_{VIP} mit 10 mol-% inkorporiertem NBE dargestellt.

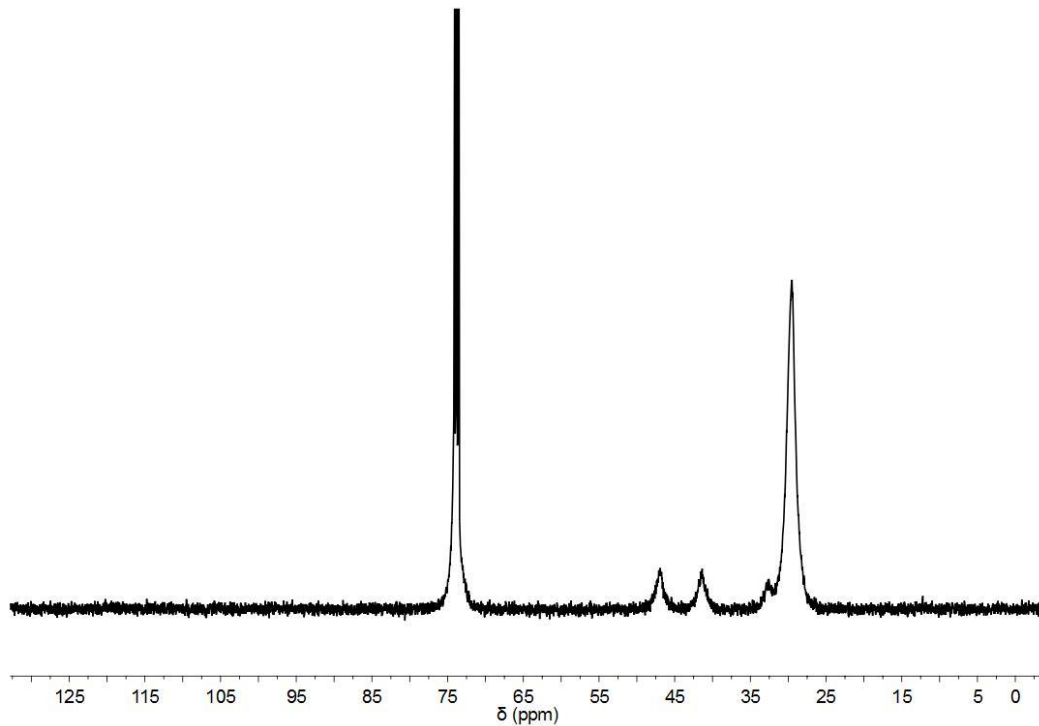


Abbildung 45: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE)_{ROMP}, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-2** / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

Für die Copolymerisation von E mit CPE wurden bei 50 °C ähnliche Aktivitäten im Bereich von $160 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ beobachtet. Vergleichbar mit **Ti-1** wird die katalytische Aktivität durch die Copolymerisation mit CPE nicht massiv beeinflusst. Anhand der in Abbildung 46 zugeordneten Signale bei $\delta = 22.6$ (C4), 30.6 (C3,5) und 42.7 ppm (C1,2) wurden 3.1 mol-% CPE über 1,2-Insertion in das Copolymer eingebaut. Der Schmelzpunkt von Poly(E)-co-poly(CPE)_{VIP} von $T_m = 123$ °C, hergestellt durch den Katalysator **Ti-2**, entspricht den Schmelzpunkten der E-CPE-Copolymere die durch **Ti-1** hergestellt wurden.

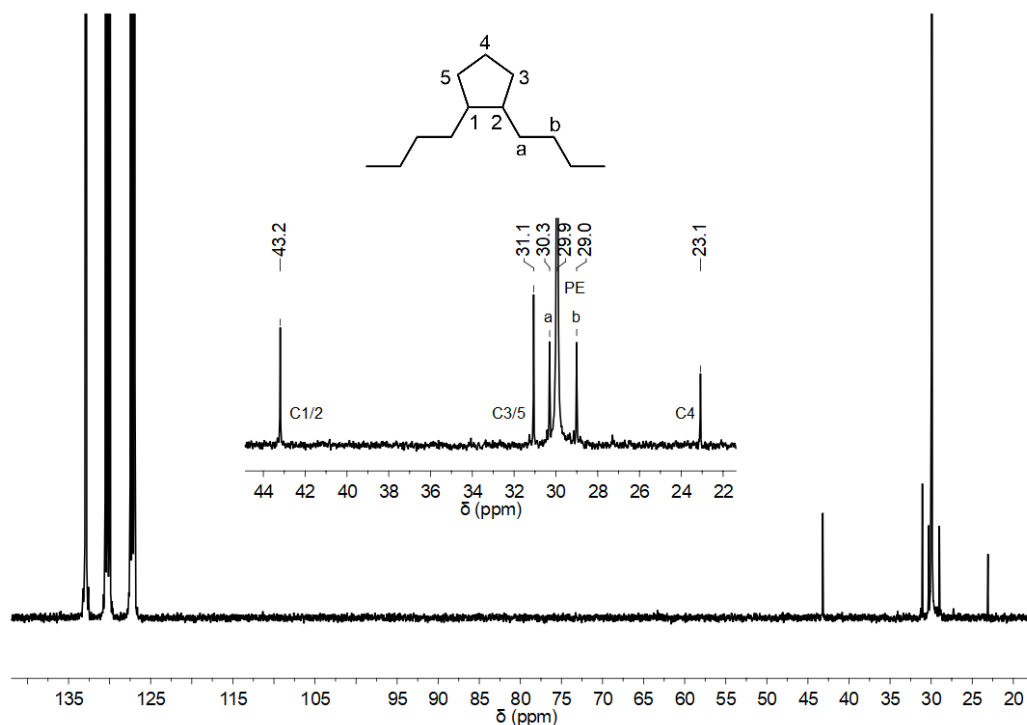


Abbildung 46: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(CPE)_{VIP}, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-2** / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,2-[D₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).

Die mittels **Ti-2** hergestellten Homo- und Copolymere zeichnen sich durch hohe Molekulargewichte von $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ aus.

I.5.4.7 Homo- und Copolymerisation von E mit NBE mit Ti-3

Ti-3 wurde mit verschiedenen Cokatalysatoren aktiviert, um die Fähigkeit des Titanazyklopropan-Komplexes zur Homo- und Copolymerisation von E mit Zykoolefinen zu untersuchen. Sowohl *tris*-(Pentafluorophenyl)boran $B(C_6F_5)_3$ als auch Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]$ wurden als Cokatalysatoren mit einem Katalysator / Cokatalysator-Verhältnis von 1:1.2 eingesetzt. Zusätzlich wurde ein Überschuss von 1000 Äquivalenten an TiBA eingesetzt. Unter diesen Bedingungen zeigte **Ti-3** leider keine signifikanten Aktivitäten in der Homo- und Copolymerisation von E mit NBE oder CPE.

I.5.5 Fazit

- **Ti-1** konnte durch die Verwendung zweier unterschiedlicher Liganden synthetisiert werden.
- **Ti-1** weist keine „reguläre“ Struktur auf, sondern wird entweder durch die Eliminierung von $ClBEt_2$ oder Br-Cl gebildet.
- In der Homopolymerisation von Ethylen ist **Ti-1**, nach der Aktivierung mit MAO, in der Lage PE hoher Dichte (HDPE) zu produzieren. Die Aktivitäten sind höher als diejenigen

von bisherigen Gruppe IV Komplexen mit Cp*- und *N*-(6-(2-(Diethylboryl)phenyl)-pyrid-2-yl)amin-Liganden.^[93d, 112]

- In der NBE Homopolymerisation wurde *cis*, *syndiotaktisches* Poly(NBE) isoliert. Dieses weist lediglich ROMP-abgeleitete Strukturen auf.
- Die Copolymerisation von E mit NBE mit **Ti-1** / MAO lieferte Copolymere mit VIP-abgeleiteten Poly(NBE)-Einheiten. ROMP-abgeleitete Poly(NBE)-Einheiten konnten nicht nachgewiesen werden.
- In der Copolymerisation von E mit CPE wird CPE mit bis zu 5 mol-% in das Copolymer über 1,2-Insertion inkorporiert. CPE hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität von **Ti-1**.
- Durch die Copolymerisation von E mit zwei zyklischen Olefinen, NBE und CPE, konnten mit **Ti-1** Terpolymere synthetisiert werden.
- Die Molekulargewichte der hergestellten Homo- und Copolymere unter Verwendung von **Ti-1** und **Ti-2** können nur mit $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ angegeben werden, da die M_n des löslichen Anteils der Polymere oberhalb des Kalibrierbereichs liegen (Abbildung 298, HT-GPC-Kalibrierungskurve mit (PS)-Standards (*Polymer Labs*) im Bereich von 162 – 6 035 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- **Ti-2** liefert Ethylen-verzweigtes Polyethylen mit hohen Molekulargewichten.
- Die Copolymerisation von E mit NBE mit **Ti-2** / MAO weist ebenfalls keine ROMP-abgeleiteten Poly(NBE)-Einheiten auf, sondern führt zur Ausbildung von Poly(E)-*co*-poly(NBE)_{VIP}.
- Poly(E)-*co*-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von **Ti-2** / MAO, entspricht den CPE-Copolymeren von **Ti-1** / MAO.
- Die Alkylierung von **Ti-1** führt zur Ausbildung des Titanazyklopropan-Komplexes **Ti-3**.
- **Ti-3** ist inaktiv in der Homo- und Copolymerisation von E mit NBE und CPE.

**II. Synthese und Reaktivität der Gruppe IV und
Gruppe VI Metallkomplexe mit chelati-
sierenden *N*-heterozyklischen Carbenliganden**

II.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden zunächst einige theoretische Hintergründe erörtert, die für die Erfassung der Thematik grundlegend sind. Zu Beginn wird allgemein auf die Carbene und Carbine eingegangen und anschließend die Klassifizierung von Übergangsmetallkomplexen nach Fischer und Schrock diskutiert. Im Anschluss gilt es explizit die Klasse der *N*-heterozyklischen Carbene zu besprechen. Dabei wird sowohl auf die Eigenschaften und Vorteile dieser Ligandenklasse als auch auf die Darstellungsmethoden von freien NHCen und NHC-Metallkomplexen eingegangen. Bei der Diskussion der NHC-Metallkomplexe liegt der Fokus auf der Verwendung von Gruppe IV Übergangsmetallen mit bidentaten NHC-Liganden. Im letzten Teil dieses Kapitels wird die Alkinmetathese behandelt. Neben einer kurzen Einführung werden die potentiellen Vorteile von Alkinmetathesekatalysatoren mit den zuvor erörterten NHC-Liganden dargelegt.

II.2 Allgemeines zu Carbenen und Carbinen

Carbene mit der allgemeinen Formel CR_2 (R = Substituent) sind als neutrale Verbindungen mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom und nur sechs Valenzelektronen definiert.^[113] Carbine besitzen ein ungeladenes Kohlenstoffatom und nur fünf Valenzelektronen.^[114] Beides sind Verbindungen mit einem unvollständigen Elektronenoktett, besitzen somit keine abgeschlossene Schale und sind unabgesättigt. Dadurch wurden sie zunächst nur als instabile, reaktive Intermediate innerhalb organischer Reaktionen angesehen.^[115] Freie Carbene können durch eine geeignete Wahl der Substituenten R_1 und R_2 isoliert werden. In Form von Metallkomplexen sind Carbene und Carbine isolierbar und charakterisierbar. Carbene sind in der Regel gewinkelte Moleküle, in welchen das Kohlenstoffatom eine sp^2 -Hybridisierung aufweist und zwei nichtbindende Orbitale besitzt. Ein Orbital besitzt σ -Symmetrie (σ - oder sp^2 -Orbital), während das zweite nichtbesetzte Orbital eine π -Symmetrie (p_π - oder p_z -Orbital) aufweist. Der elektronische Zustand des Moleküls wird durch die Anordnung der zwei Elektronen in diesen beiden Orbitalen definiert.^[116] Da die beiden Orbitale energetisch relativ nahe beieinander liegen, ergeben sich somit zwei Spinzustände. Bei einem doppelt besetzten sp^2 -Orbital und dem unbesetzten p_z -Orbital nimmt das Carben eine Singulett-Spinkonfiguration ein. Bei jeweils einem einfach besetzten sp^2 -Orbital und p_z -Orbital wird die Triplett-Spinkonfiguration eingenommen.^[114] Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 47 dargestellt.

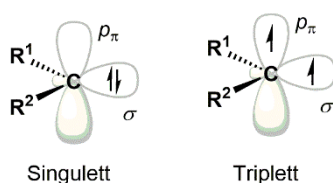


Abbildung 47: Schematische Darstellung des Singulett- und Triplettzustands von Carbenen.

Im Vergleich dazu haben Carbine eine lineare Anordnung und drei nichtbindende Orbitale. Eines hat eine σ -Symmetrie (sp -Orbital), die beiden anderen besitzen eine π -Symmetrie (p_z - und p_y -Orbital). Wie in Abbildung 48 dargestellt, können die Carbinelektronen entweder einen Dublett- oder einen Quartett-Grundzustand einnehmen.^[114]

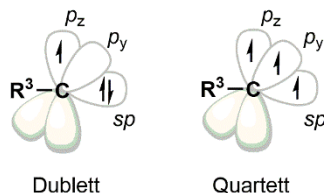


Abbildung 48: Schematische Darstellung des Dublett- und Quartettzustands von Carbinen.

II.2.1 Fischer- und Schrock-Carbene^[113, 117]

Als Metall-Carben-Komplexe (oder Metall-Alkyliden-Komplexe) werden Übergangsmetallkomplexe bezeichnet, die formal eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten. Diese werden in Fischer- und Schrock-Carbene eingeteilt. Die Einteilung erfolgt in Abhängigkeit der Oxidationsstufe des Metallzentrums, der Substituenten am Metallzentrum und der damit verbundenen Reaktivität der Carbengruppe. Fischer-Carbene sind Verbindungen mittlerer oder später Übergangsmetalle, wobei das Metall in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt. Sie zeichnen sich durch einen π -Donorsubstituenten (O, N, S) am Carbenkohlenstoff aus, wodurch der Carbenkohlenstoff einen elektrophilen Charakter aufweist. Der Carbenligand befindet sich im Singulett-Grundzustand. Die Bildung der Metall-Kohlenstoff-Bindung erfolgt dabei wie folgt: eine σ -Bindung wird durch das doppelt besetzte σ -Orbital des Carbens mit einem nicht besetzten d -Orbital des Metallatoms gebildet, während die π -Rückbindung durch das besetzte d -Orbital des Metallatoms mit dem leeren p_π -Orbital zustande kommt. Die Bindungsverhältnisse und die Resonanzstrukturen von Fischer-Carbenen sind in Abbildung 49^[113] dargestellt.

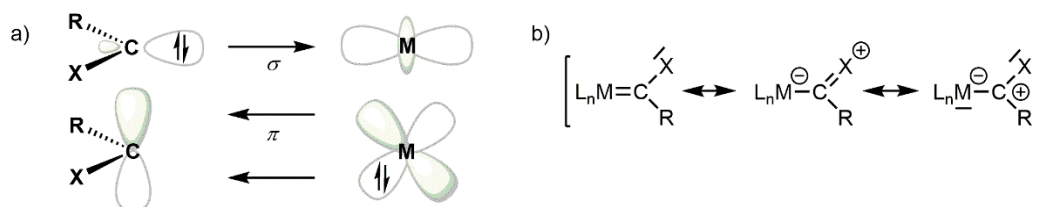


Abbildung 49: a) Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in der Donor-Akzeptor-Bindung bei Fischer-Carben-Komplexen; b) Resonanzstrukturen von Fischer-Carben-Komplexen.

Bei den Schrock-Carbenen liegt der Carbenkohlenstoff im Triplett-Grundzustand vor. Da statt den π -Donorsubstituenten am carbenoiden Kohlenstoff Alkyl- oder H-Substituenten gebunden sind, weist das Carben eine nukleophile Reaktivität auf. Es handelt sich bei den Schrock-Carbenen um frühe Übergangsmetalle, die in hohen Oxidationsstufen vorliegen. Durch jeweils

ein Elektron vom Liganden und vom Metallatom wird die σ -Hinbindung und π -Rückbindung ausgebildet. Dieses ist in Abbildung 50^[113] dargestellt.

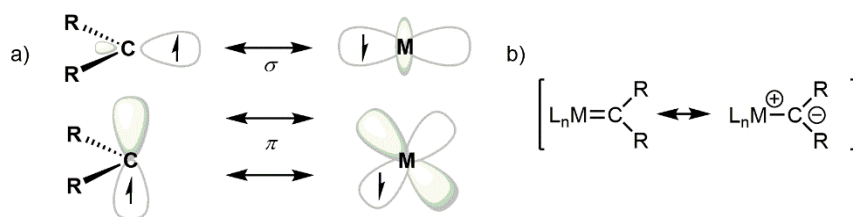


Abbildung 50: a) Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse zur Ausbildung der kovalenten Bindung in Schrock-Carben-Komplexen; b) Resonanzstrukturen von Schrock-Carben-Komplexen.

Analog zu den Fischer- und Schrock-Carbenen erfolgt die Klassifikation der Carbene in Fischer- und Schrock-Carbene. Übergangsmetallkomplexe, die formal eine Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung enthalten, werden als Metall-Carbin-Komplexe (oder Metall-Alkylidin-Komplexe) bezeichnet. Bei Fischer-Carbinen liegt das Metallatom in einer niedrigen Oxidationsstufe vor, während bei den Schrock-Carbinen das Metallatom in einer hohen Oxidationsstufe vorliegt. Die Bindungsverhältnisse der Carbene lassen sich auf die jeweiligen Carbene übertragen, wobei für die Ausbildung der Dreifachbindung die zweite π -Bindung zusätzlich noch durch den Beitrag eines Elektrons von jedem Partner zustande kommt.^[118]

II.3 N-heterozyklische Carbene

II.3.1 Allgemeines^[115]

Obwohl Carbene lange Zeit aufgrund des Elektronensextetts als zu reaktiv und nicht isolierbar galten, gelang *Bertrand* und Mitarbeitern 1988 die erste Isolierung eines freien Carbens durch die Stabilisierung mit Phosphor- und Silicium-Substituenten (Abbildung 51 links, **1**).^[119] Darauf folgend isolierten *Arduengo et al.*^[120], basierend auf den Forschungen von *Wanzlick*, *Schönherr*^[121] und *Öfele*,^[122] das erste freie N-heterozyklische Carben (NHC). 1,3-Di(adamantyl)-imidazol-2-yliden (IAd) ist durch die sterisch anspruchsvollen Adamantylreste in 1,3-Position stabilisiert. Die Struktur von IAd ist in Abbildung 51 (**2**, rechts) abgebildet. Die N-heterozyklischen Carbene (NHCE) sind definiert als Carbene mit zyklischem Grundgerüst die ein Kohlenstoffatom und mindestens ein Stickstoffatom innerhalb der Ringstruktur enthalten.^[113, 123] Vor allem durch die hervorragende Koordination an Übergangsmetalle eröffnete sich durch diesen von *Arduengo* gesetzten Meilenstein ein breites Anwendungsspektrum für die NHCE. Beispiele hierfür sind die heterogene^[124] und homogene^[125] Katalyse, die Medizinalchemie^[126] und die Materialwissenschaften.^[127]

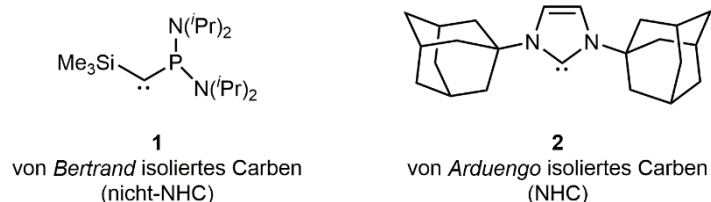


Abbildung 51: Von *Bertrand et al.* und *Arduengo et al.*, isolierte, freie Carbene.

NHCE besitzen in der Regel eine Singulett-Spinmultiplizität und haben einen nukleophilen Charakter. Dieser wird an der in Abbildung 52 dargestellten Resonanzstruktur **B** von Imidazol-2-yliden veranschaulicht.

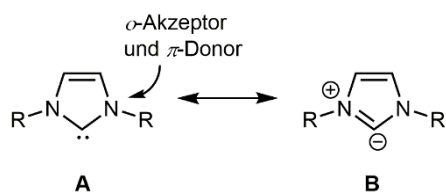


Abbildung 52: Mesomere Grenzstrukturen von Imidazol-2-yliden.

Abbildung 53 zeigt eine Übersicht der am häufigsten verwendeten NHC-Klassen.^[128]

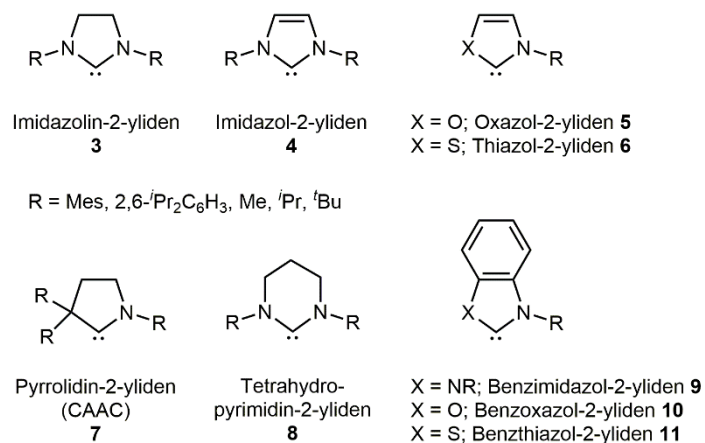


Abbildung 53: Übersicht einiger NHC-Klassen und die dazugehörige Nomenklatur.

Einige NHCE neigen zur Dimerisierung^[129] und Ausbildung einer Doppelbindung zwischen den C₁-Positionen. (*Wanzlick-Gleichgewicht*).^[121] Dieses ist in Abbildung 54 dargestellt. Elektronenschiebende bzw. elektronenziehende Reste an den Stickstoffatomen üben einen starken Einfluss auf die elektronischen Gegebenheiten des Carbens aus. Wie bereits erwähnt, gelang *Arduengo et al.* die Isolierung von IAd **2** durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Adamantylreste an den Stickstoffatomen. Durch die sterische Abschirmung des Carben-Kohlenstoffs tragen diese zur kinetischen Stabilität des freien NHCs bei.

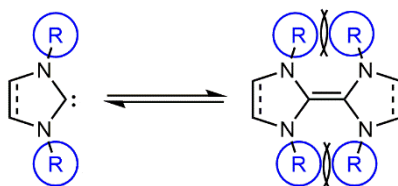


Abbildung 54: Einfluss der Substituenten an den Stickstoffatomen auf das Wanzlick-Gleichgewicht.

Dass die kinetische Stabilität (der sterische Anspruch) für die Isolierbarkeit alleine nicht entscheidend ist, wird durch die Synthese von weniger anspruchsvollen, freien *N*-heterozyklischen Carbenen gezeigt. Die thermodynamische Stabilität, die durch die elektronische Struktur des NHCs beeinflusst wird, spielt ebenso eine Rolle. Dabei sind zwei elektronische Effekte zu benennen.^[130] Zum einen wird durch die Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Stickstoff- und Kohlenstoffatom ein induktiver σ -Effekt (-I) ausgelöst. Hierdurch wird das σ -Orbital energetisch abgesenkt und das p_{π} -Orbital bleibt unbeeinflusst. Zum anderen üben die elektronegativen Stickstoffatome einen mesomeren Effekt aus, indem Elektronendichte in das leere p -Orbital abgegeben wird. Dies hat die energetische Anhebung des p_{π} -Orbitals zur Folge, wobei das σ -Orbital unbeeinflusst bleibt. Durch beide Effekte wird die Energiedifferenz zwischen dem σ - und p_{π} -Orbital vergrößert und der Singulett-Spinzustand begünstigt (HOMO-LUMO-Gap).

Verglichen mit Benzol oder dem Imidazoliumkation ist die Aromatizität von Imidazol-2-ylidenen deutlich schwächer ausgeprägt.^[131] Dies konnte durch theoretische Berechnungen gezeigt werden. Dennoch sind die zuvor genannten NHCe oft leichter isolierbar und deutlich hydrolyseunempfindlicher^[132] als die Imidazolin-2-ylidene. Einen zusätzlichen elektronischen Einfluss können die Substituenten am Rückgrat der NHCe haben.^[133]

O'Donoghue^[134] publizierte in 2011 eine Reihe von pK_a -Werten verschiedener Carben-Präkursoren in wässriger Lösung. Der fünfgliedrige Heterozyklus der gesättigten NHCe erzwingt einen spitzen N-C-N-Bindungswinkel und eine perfekte Planarität, die durch die Überlappung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit den p_{π} -Orbitalen zustande kommt. Bei gesättigten Imidazolin-2-ylidenen ist der N-C-N-Bindungswinkel aufgeweitet, wodurch diese leicht basischer sind als die dazugehörigen Imidazol-2-ylidene. Mit steigender Ringgröße nimmt der N-C-N-Winkel weiter zu, wodurch ebenfalls die Donorkapazität des NHCs zunimmt.

In Abbildung 55 sind am Beispiel von IAd **2** die unterschiedlichen Faktoren zusammengefasst, die einen Einfluss auf die Stabilität und Reaktivität der *N*-heterozyklischen Carbene haben.^[115]

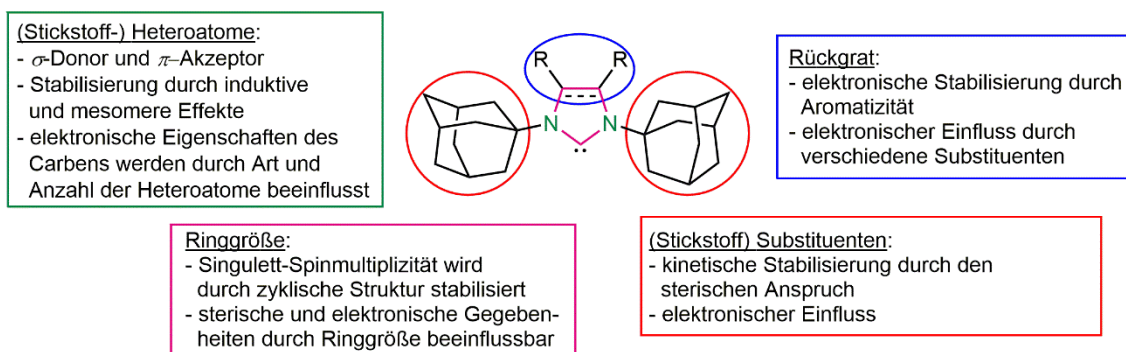


Abbildung 55: Zusammenfassung der unterschiedlichen Einflussfaktoren auf die Eigenschaften der *N*-heterozyklischen Carbene.

II.3.2 Quantifizierung der elektronischen und sterischen Eigenschaften

II.3.2.1 Elektronische Eigenschaften^[135]

Der Tolman elektronische Parameter (TEP)^[136] ist der gebräuchlichste Parameter zur Bewertung der elektronischen Eigenschaften von *N*-heterozyklischen Carbenen. Ursprünglich wurde dieser zur Beschreibung der Eigenschaften von tertiären Phosphinliganden in Nickelkomplexen der Form $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{L})]$ entwickelt. Die Koordination eines Liganden an den Metall-Carbonyl-Komplex hat die Veränderung der IR-Streckschwingungsfrequenz des Carbonylliganden zur Folge. Dabei hängt die Änderung der CO-Streckschwingung von der Elektronendichte am Metallzentrum ab. Eine erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum stärkt die $\text{M}-\text{C}_{\text{Carbonyl}}$ -Bindung durch π -Rückbindung ins π^*_{CO} -Orbital. Die erhöhte Elektronendichte wird durch starke Donorliganden verursacht. Gleichzeitig wird die $\text{C}_{\text{Carbonyl}}-\text{O}$ -Dreifachbindung geschwächt, was die Abnahme der CO-Streckschwingungsfrequenz im IR-Spektrum verursacht. Dieses ist in Abbildung 56 dargestellt. Bei geringer Elektronendichte am Metallzentrum ist die π -Rückbindung weniger ausgeprägt und die $\text{C}_{\text{Carbonyl}}-\text{O}$ -Dreifachbindung weniger geschwächt. Je stärker die σ -Donorfähigkeit eines Liganden (beispielsweise NHCs), umso kleiner ist die Frequenz im IR-Spektrum und umso geringer ist der TEP-Wert.

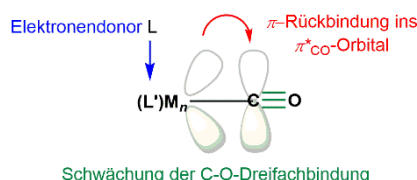


Abbildung 56: Die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von *N*-heterozyklischen Carbenen anhand von Metall-Carbonyl-Systemen mittels IR-Spektroskopie.

Da Ni-Komplexe hoch toxisch sind, wurden die besser handhabbaren $\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$ ^[137] und $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})$ ^[138]-Komplexe eingesetzt. *Crabtree et al.*^[137b] sowie *Nolan et al.*^[137a] konnten mittels Referenzstudien durch lineare Regression die Werte der Ni-Systeme auf die Ir- und Rh-

Systeme übertragen. Damit die erhaltenen Werte miteinander vergleichbar sind, müssen die IR-Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Vor allem muss die Verwendung gleicher Lösungsmittel gewährleistet sein, da IR-Spektren stark von den verwendeten Lösungsmitteln abhängen.^[139] Die Bestimmung der TEP-Werte mittels quantenmechanischen DFT-Rechnungen wurden ergänzend zu den experimentell bestimmten Werten unter anderem von *Gusev et al.*^[133, 140] durchgeführt. Eine Vorhersage über mögliche Eigenschaften von noch nicht synthetisierten NHCen wird erleichtert, da die berechneten und experimentellen Werte miteinander vergleichbar sind. Die TEP-Werte von NHC-Liganden liegen jedoch nah beieinander (Unterschied ca. 10 cm^{-1}).

II.3.2.2 Sterische Eigenschaften^[115, 128]

Das „verdeckte Volumen“ (buried volume, $\% V_{\text{bur}}$) ist der von *Nolan* und *Cavallo et al.* entwickelte Parameter zur Beschreibung des sterischen Anspruchs von Liganden.^[141] Das Konzept ist in Abbildung 57 dargestellt. Der NHC als Ligand beansprucht einen prozentualen Anteil einer um das Metallzentrum gelegten Kugel mit dem Radius r . Der von dem NHC verdeckte Teil dieses Kugelvolumens ist als das verdeckte Volumen definiert. $\% V_{\text{bur}}$ kann aus kristallographischen Daten oder quantenmechanischen Berechnungen bestimmt werden. Als Datenquellen können entweder die Azoliumsalzpräkursoren, die freien NHCe oder verschiedene NHC-Metallkomplexe dienen. Der Vorteil dieses Konzeptes beruht auf der möglichen Anwendung für zahlreiche andere Ligandenklassen wie mono- und bidentate NHCe, Phosphanliganden oder Zyklopentadienylliganden. Wie bereits bei den TEP-Werten erwähnt, ist ein Vergleich der erhaltenen Werte nur dann sinnvoll, wenn für die Berechnung des jeweiligen Wertes exakt die gleichen Parameter verwendet werden.

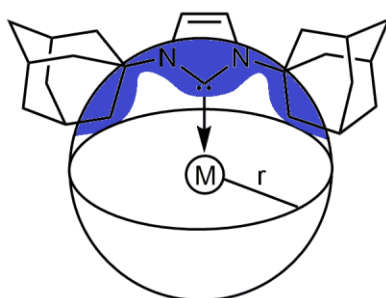


Abbildung 57: Graphische Darstellung des Konzepts des verdeckten Volumens ($\% V_{\text{bur}}$) nach *Nolan* und *Cavallo et al.*

II.3.3 Chelatisierende N-heterozyklische Carbenliganden

Neben einer Vielzahl an symmetrischen und unsymmetrischen monodentaten NHCen hat sich die Verwendung multidentater NHCe etabliert. Dass die Stabilität der Komplexe mit chelatisierenden Liganden gegenüber denen mit einfach koordinierenden Liganden erheblich erhöht ist, ist seit Beginn der 90er Jahre bekannt. Diese erhöhte Stabilität begründet sich auf dem Chelateffekt und der damit verbundenen Entropieänderung.^[142]

Mehrzählige Liganden, die sowohl eine schwache als auch eine starke Donorgruppe beinhalten (sogenannten hemilabilen Liganden) finden in der homogenen Katalyse seit langem Verwendung.^[143] Namenhafte Beispiele hierfür sind unter anderem die Verwendung von P-O-chelatisierenden Liganden im Nickelkomplex für den Shell Higher Olefin Process (SHOP)^[144] oder P-N-chelatisierenden Liganden in 2-Pyridylphosphin-Pd-Komplexen für die Carbonylierung von Alkinen.^[145] Die schwach donierende Hälfte des Liganden ist in der Lage reversibel vom Metallzentrum zu dissoziieren und somit eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum zu erzeugen. Dadurch wird eine Substrataufnahme während eines Katalysezyklus ermöglicht, wobei die stark donierende Gruppe permanent am Metallzentrum gebunden bleibt. Durch die mögliche Funktionalisierung der Stickstoffatome innerhalb der NHCe eignen sich diese besonders für die Synthese solcher mehrzähliger Liganden.^[143] Beispiele für zweizählige Pyridin- und Phosphin-funktionalisierte NHC-Liganden, die vor allem Anwendung in der Pd-katalysierten Heck-Kupplung^[146] finden, sind in Abbildung 58 dargestellt.^[147]

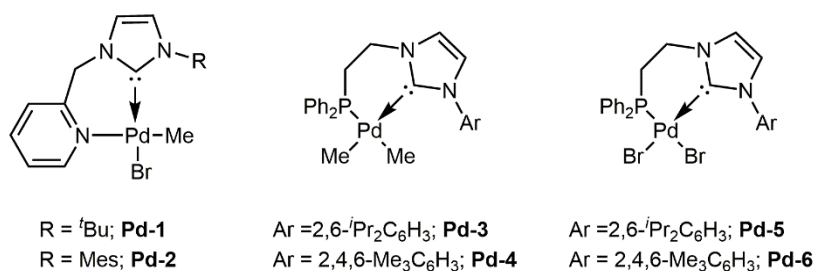


Abbildung 58: Beispiele für C-N und C-P-chelatisierende, zweizählige NHC-Liganden in Pd-Komplexen.

Durch die Verwendung tridentater „Pincer-Liganden“, die über drei Koordinationsstellen an das Metallzentrum binden, ergeben sich sehr starre Katalysatorsysteme mit einer hohen thermischen Stabilität.^[148] Bereits Ende der 70er Jahre wurden die ersten Pincer-Komplexe von *Shaw* und *Moulton*^[149] veröffentlicht und dieses Prinzip auf die heutigen NHC-Liganden übertragen. Beispiele für C-N-C-^[148], N-C-N-^[150] und P-C-P^[151]-Pincerkomplexe sind in Abbildung 59 demonstriert.

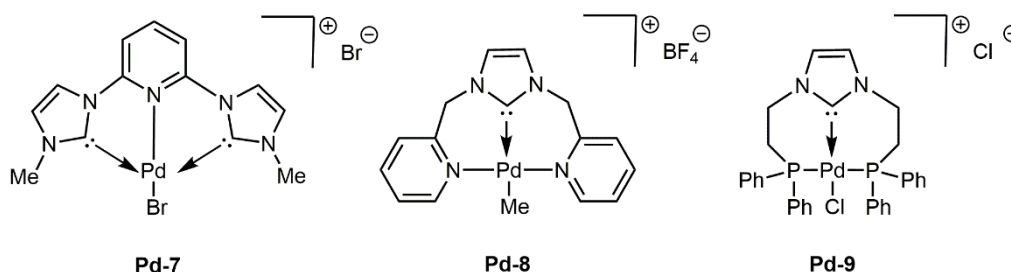


Abbildung 59: Beispiele für chelatisierende, dreizählige NHC-Pincer-Liganden in Pd-Komplexen.

Chelatisierende NHCe mit anionischen Donoreinheiten binden stärker an das Metallzentrum und haben großen Einfluss auf die Stabilität (Verhinderung von Deaktivierungsprozessen)^[152]

und die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Komplexe.^[153] Die Palette an anionischen NHC-Liganden ist vielfältig und beinhaltet unter anderem die in Abbildung 60 dargestellten Alkoxy (**12**),- Mono (**17**)- und Bisaryloxy (**13, 14**),- und (Bis-)Amino (**15, 16**)-NHCe.

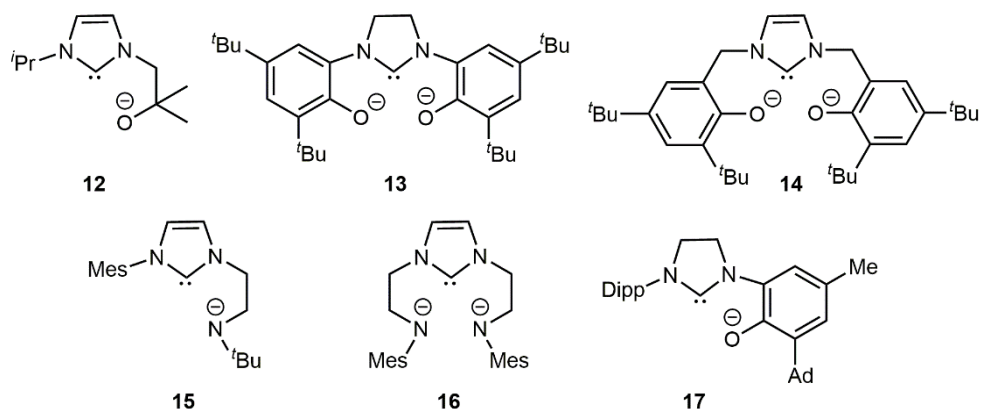


Abbildung 60: Ausgewählte Beispiele von chelatisierenden NHC-Liganden mit anionischen Donoreinheiten.

Vor allem bei frühen Übergangsmetallen wird durch den Einsatz von NHC-Liganden mit anionischen Ankern die Dissoziation des NHCs vom Metallzentrum verhindert.^[154] Durch die kovalente Bindung des NHCs über die anionische Donoreinheit an das harte, elektropositive Metallzentrum (Ti, Zr) wird die Synthese einer Vielzahl an chelatisierenden NHC-Metallkomplexen der Gruppe IV ermöglicht.^[155] Diese Komplexe werden im nachfolgenden Unterkapitel erörtert.

II.3.1 N-heterozyklische Carben-Komplexe mit Übergangsmetallen der Gruppe IV^[155]

Bereits Anfang der 90er Jahre wurden erste Publikationen^[156] zu Mono- und Bis-NHC Addukten mit Gruppe IV Metallen der allgemeinen Form $[M(NHC)_nCl_4]$ ($M = Ti, Zr, Hf; n = 1, 2$) veröffentlicht. Trotz der einzigartigen strukturellen Eigenschaften und ihres Potentials für Anwendungen in der organischen Synthese und Katalyse war dieser Forschungsbereich jahrelang vergleichsweise weniger erforscht als die Synthese und Anwendung von NHC-Metallkomplexen mit späten Übergangsmetallen. Primär erschwerte jedoch die leichte Dissoziation des weichen NHC-Liganden vom elektropositivem Metallzentrum die Untersuchungen jener Metallkomplexe. Erst durch die Veröffentlichungen von *Niehués et al.*^[157] in 2002 wurde das Interesse für diesen Forschungsbereich neu geweckt.

Alle NHC-Fragmente, die in NHC-Metall-Verbindungen der Gruppe IV beschrieben sind, beinhalten das fünfgliedrige Rückgrat Imidazol-1-yliden oder Imidazolin-2-yliden. Die starke σ -Donoreigenschaft wird durch die Substituenten an den Stickstoffatomen abgestimmt. Wie bereits in Kapitel II.3.1 diskutiert, neigen Komplexe mit monodentaten, gesättigte NHCen bei kleinen Substituenten (Me, Et) zur Dimerisierung. Durch die Verwendung sterisch anspruchsvollerer Substituenten (Mes, Dipp) konnten Gruppe IV Komplexe mit monodentaten NHC-Liganden synthetisiert werden,^[158] diese sind jedoch stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Mehrzählige NHC-Liganden mit funktionellen Substituenten wurden entwickelt und dienen der Stabilisierung der Gruppe IV Metallkomplexe. Mit chelatisierenden O-C-O-Pincerliganden gelang die Synthese einiger luftstabiler Gruppe IV Komplexe.^[159] Gängige neutrale und anionische Stickstoff- und Sauerstoff-funktionalisierte NHC-Liganden wurden bereits im vorherigen Unterkapitel vorgestellt.

II.3.1.1 Darstellungsmethoden von NHC-Metallkomplexen der Gruppe IV^[156a, 160]

Für die Synthese der NHC-Metallkomplexe mit späten Übergangsmetallen hat sich unter anderem die Transmetallierung mit Silber-NHC-Komplexen bewährt.^[125a, 137b, 161] Da bei frühen Lewis aciden Übergangsmetallen bevorzugt die Übertragung der Chloratome statt der Transmetallierung vom NHC-Liganden stattfindet,^[162] konnte diese Methode für die Umsetzung mit frühen Übergangsmetallen nicht etabliert werden. In Abbildung 61 sind schematisch die Synthesemethoden dargestellt, die für die Herstellung von NHC-Metallkomplexen der Gruppe IV wirksam sind.

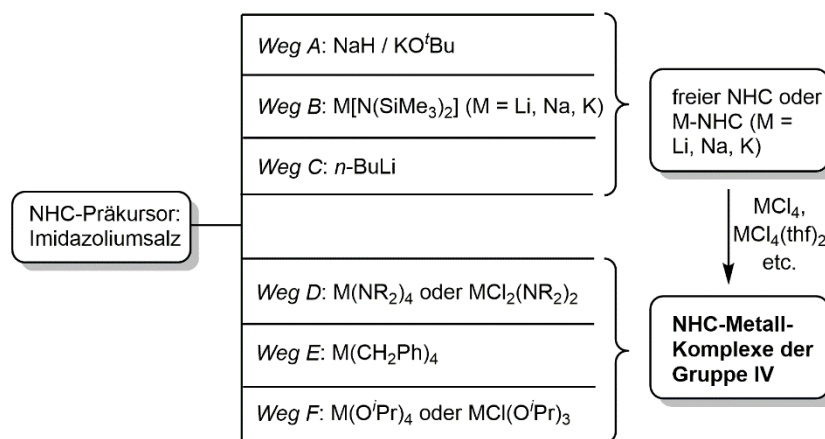


Abbildung 61: Verschiedene Synthesansätze für die Herstellung von Übergangsmetallkomplexen der Gruppe IV mit NHC-Liganden.

Freie NHCs können durch die Verwendung starker Basen (Weg A – C) generiert werden und anschließend mit der entsprechenden Metallquelle zum gewünschten Komplex umgesetzt werden. Die meisten freien NHCs können aufgrund der schlechten Stabilität jedoch selten isoliert werden. Durch die *in situ* Umsetzung des deprotonierten NHCs mit dem Metallpräkursor bei niedrigen Temperaturen kann die Herstellung allerdings bewerkstelligt werden. Ein weiterer Ansatz ist die direkte Umsetzung von Metallpräkursoren der Form $M(NR_2)_4$, $MCl_2(NR_2)_2$, $M(CH_2Ph)_4$, $M(OiPr)_4$ oder $MCl(OiPr)_3$ mit Imidazoliumsalzen zur Synthese der Komplexe unter Eliminierung von Aminen, Alkoholen oder Toluol (Weg D – F).

II.3.1.2 Anwendungen von Gruppe IV Metall-NHC-Komplexen

In Abbildung 62 sind die vier Bereiche dargestellt, in denen die Gruppe IV Metallkomplexe mit *N*-heterozyklischen Liganden allgemein Anwendung finden. Diese werden im nachfolgenden kurz erläutert.

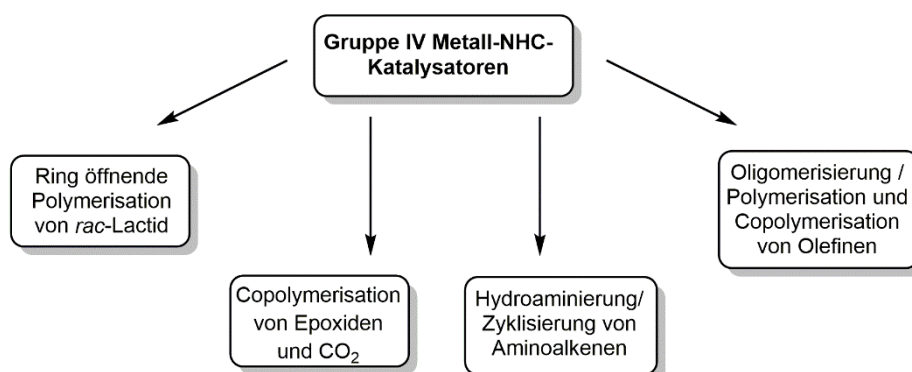


Abbildung 62: Anwendungsbereiche von Gruppe IV Metall-NHC-Komplexen.

Ring öffnende Polymerisation (ROP) von *rac*-Lactid:^[163]

Biologisch abbaubare Polymere bieten eine umweltfreundliche Alternative zu synthetisch hergestellten, petrochemisch basierten Polymeren. In den letzten 30 Jahren wurde die Synthese und Verarbeitung dieser Polymere wiederholt optimiert. Neben simplen Anwendungsbereichen wie Verpackungsmaterialien kommen die biologisch abbaubaren Polymere bereits in biomedizinischen Geräten zum Einsatz.^[164] Arnold *et al.*^[165] veröffentlichten in 2006 einen Mechanismus zur ROP von *rac*-Lactid (*rac*-LA) unter Verwendung von $[\text{Ti}(\mathbf{L12})(\text{O}^i\text{Pr})_3]$. $[\text{Ti}(\mathbf{L12})(\text{O}^i\text{Pr})_3]$ erwies sich als aktiver, bifunktionaler Katalysator für die ROP von *rac*-LA. Entsprechend Abbildung 63 erfolgt zunächst die Initiierung der Polymerisation durch den nukleophilen Angriff des hemilabilen NHCs auf das metallkoordinierte Lactid, mit nachfolgender koordinativer Insertionspolymerisation der verbleibenden Monomere. Lewis-acide Metallzentren und labile NHC-Liganden üben einen synergistischen Effekt auf die Ring öffnende Polymerisation aus.

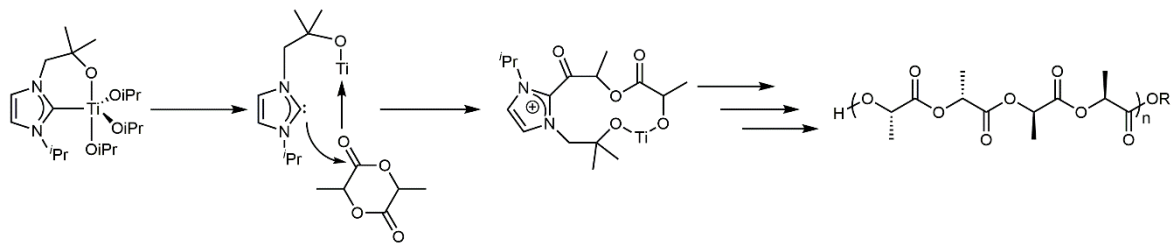


Abbildung 63: Mechanismus der Polymerisation von *rac*-Lactid.

Bellemin-Lapponnaz und Mitarbeiter^[160f, 166] verwendeten einen dianionischen, Bis(phenolat)-NHC-Pincer-Ligand (Abbildung 60, **L13**) zur Synthese von $[\text{M}(\mathbf{L13})\text{Cl}(\text{O}^i\text{Pr})(\text{THF})]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) und setzten diese erfolgreich in der ROP von *rac*-LA ein. Unter Zugabe von Benzylalkohol, der als „Chain Transfer Agent“ dient, gelang die lebende Polymerisation zu heterotaktischem PLA.

Copolymerisation von Epoxiden und CO_2 :

Biologisch abbaubare Poly(zyklohexanarbonat)e (PCHC) können durch die Copolymerisation von Epoxiden (beispielsweise Zyklohexenoxid; CHO) mit CO_2 synthetisiert werden. Dabei ist der Gebrauch von CO_2 als billiges und nicht-toxisches Comonomer vorteilhaft. Roux und Mitarbeiter^[167] verwendeten die in Abbildung 64 dargestellten Ti-NHC-Komplexe für die Copolymerisation von CHO / CO_2 . Dabei ist die Zugabe des Cokatalysators $[\text{PPN}]\text{Cl}$ notwendig, da ansonsten lediglich Homopolymere isoliert werden können. Obwohl die Ausbeuten mit Ti-NHC-Komplexen deutlich geringer sind als bei der Verwendung von Cobalt- oder Chrom-Salen-Katalysatoren, bieten diese dennoch eine nicht-toxische Variante für diesen Reaktionstyp.

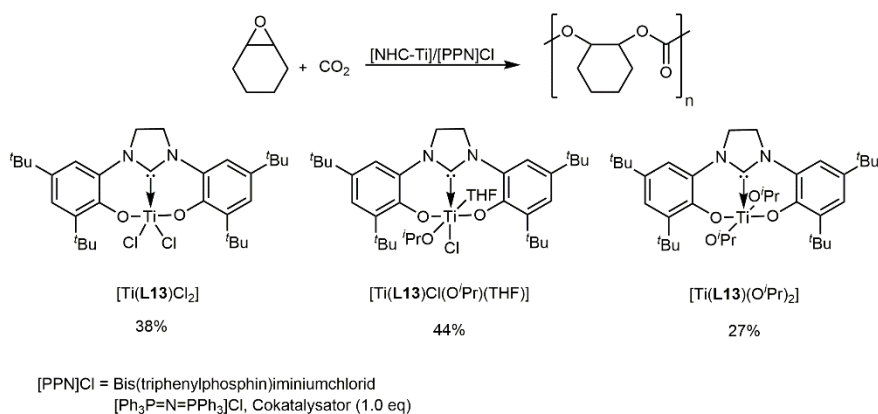


Abbildung 64: Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 unter Verwendung verschiedener Ti-NHC-Komplexe.

Hydroaminierung / Zyklisierung von Aminoalkenen:^[168]

Die Synthese von Stickstoffheterozyklen kann mittels der asymmetrischen Alkenhydroaminierung / Zyklisierung durch die intramolekulare Addition einer Amin-NH-Bindung an eine C-C-Doppelbindung bewerkstelligt werden. Dieser Prozess ist hinsichtlich der Atomökonomie besonders effektiv. Aufgrund der erhöhten Stabilität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen in Kombination mit den niedrigen Herstellungskosten und der Nicht-Toxizität eignen sich Gruppe IV Metallkomplexe für die Anwendung in der Hydroaminierung. Die in Abbildung 65 aufgeführten Metall^{IV}-NHC-Komplexe konnten erfolgreich für die Hydroaminierung / Zyklisierung von primären Aminoalkenen eingesetzt werden.^[169]

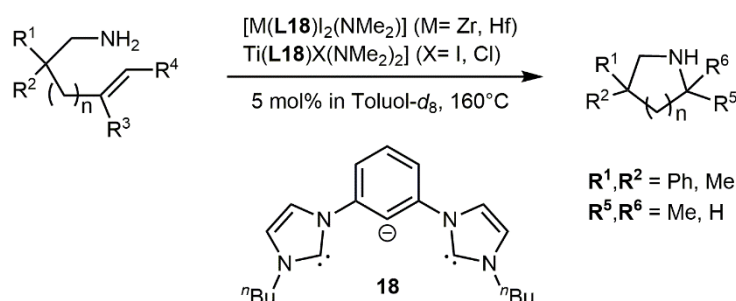


Abbildung 65: Hydroaminierung / Zyklisierung von primären Aminoalkenen zur Synthese von Stickstoffheterozyklen unter Verwendung von M^{IV} -NHC-Komplexen.

Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen:

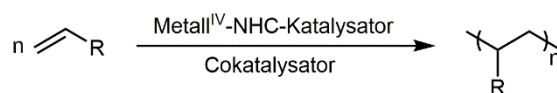


Abbildung 66: Reaktionsschema zur Polymerisation von α -Olefinen mit Gruppe^{IV}-NHC-Komplexen.

Gruppe IV Metallkomplexe, beispielsweise in Form von Ziegler-Natta- oder Metallocen-Katalysatoren, haben als Katalysatoren in der koordinativen Insertionspolymerisation von Olefinen einen enormen Stellenwert.^[170] Ebenso konnte die katalytische Aktivität von Metall^{IV}-

NHC-Komplexen in der Oligomerisierung / Polymerisation von Olefinen unter Verwendung des Cokatalysators MAO bestätigt werden.

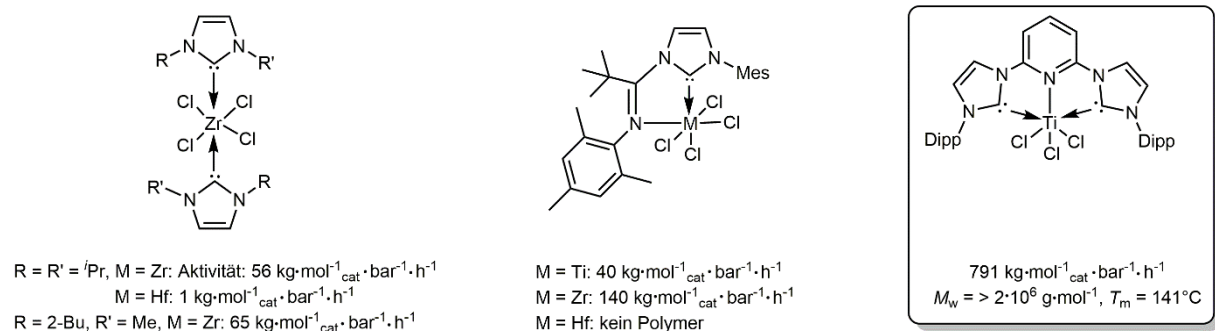


Abbildung 67: Aktivitäten verschiedener Metall^{IV}-NHC-Komplexe in der Homopolymerisation von Ethylen (E).

In Abbildung 67^[157a, 160e, 171] sind die Aktivitäten verschiedener Metall^{IV}-NHC-Komplexe in der Ethylenpolymerisation zusammengefasst. Die besten Ergebnisse wurden mit Titan-Chloro-Komplexen und dem C-N-C-Pincer-Ligand Pyridylen-Bis-NHC erzielt. Die isolierten Polymere wiesen hohe Molekulargewichte ($> 2\cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und hohe Schmelzpunkte ($T_m = 140^\circ\text{C}$) auf, was auf lineare, hochmolekulare Polyethylene (High Density Polyethylene; HDPE) schließen lässt.

II.4 Motivation

In Kapitel I.2 wurde die geschichtliche Entwicklung der Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen ausführlich erörtert. Wie bereits dargelegt, hat die Erforschung geeigneter Katalysatoren für die kontrollierte Olefinpolymerisation seit den 50er Jahren eine immense Entwicklung erfahren. Die hierbei aufzuführenden Meilensteine sind die Einführung der *ansa*-Metallocene und der Constrained Geometry Katalysatoren. Zudem ist seit den 90er Jahren die Herstellung von neuen Nicht-Metallocen-basierten Olefinpolymerisationssystemen ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet.^[170b] Unter anderem gehören dazu die hochaktiven „Post-Metallocen“-Katalysatoren der frühen Übergangsmetalle mit Salicylaldimin-Liganden.^[10, 42, 172] Zur generellen Struktur dieser Katalysatoren sei auf Abbildung 4 verwiesen. Die Aktivität der Katalysatoren und die Molekulargewichte der Polymere bei der Ethylenpolymerisation hängen, abgesehen vom Metallzentrum, stark von der Größe der am Iminstickstoffatom gebundenen Gruppe und des *ortho*-Substituenten an der Phenoxy-Einheit ab. Eine sterische Abschirmung des aktiven Zentrums durch sperrige Substituenten führt hierbei zu einer erhöhten katalytischen Aktivität.^[160e]

Aufgrund ihrer hervorragenden elektronischen Eigenschaften hat sich die Gruppe der *N*-heterozyklischen Carbene (NHCs), die bereits in Kapitel II.3 diskutiert wurde, und ihre Verwendung als Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren in den letzten drei Jahrzehnten rasant entwickelt. Im Gegensatz zu NHC-Addukten mit späten Übergangsmetallen sind Beispiele

für Übergangsmetall-NHC-Komplexe der Gruppe IV (Ti, Zr, Hf) vergleichsweise selten. Eine Herausforderung bei der Synthese von NHC-Komplexen mit frühen Übergangsmetallen ist die unerwünschte Dissoziation des weichen NHC-Liganden vom elektronenarmen Metallzentrum.

O-Hydroxyaryl-substituierte NHCe sind strukturelle Analoga zu den oben erwähnten Salicylaldimin-Liganden. Solche unsymmetrisch substituierten, bidentaten NHCe wurden im Arbeitskreis von *Buchmeiser* bereits als geeignete Liganden zur Synthese metatheseaktiver Gruppe VI NHC-Metallkomplexe eingesetzt.^[173] Ebenso bieten sich diese bidentaten NHC-Liganden zur Umsetzung mit Gruppe IV Präkursoren an, da aufgrund der durch den Chelateffekt begründeten Stabilisierung die Dissoziation des NHCs vom Metallzentrum erschwert wird. Nur *Grubbs et al.*^[160e] konnten nach bisherigem Kenntnisstand unter Verwendung dieser Liganden olefinpolymerisationsaktive Gruppe IV-Katalysatoren mit *N*-heterozyklischen Carbenliganden isolieren. Diese in Abbildung 68 dargestellten Aryloxy-NHC-Metall^{IV}-Komplexe der Form $[M(L17)_2Cl_2]$ ($M = Ti, Zr$) sind sowohl in der Lage Ethylen zu homopolymerisieren als auch E mit NBE zu copolymerisieren.

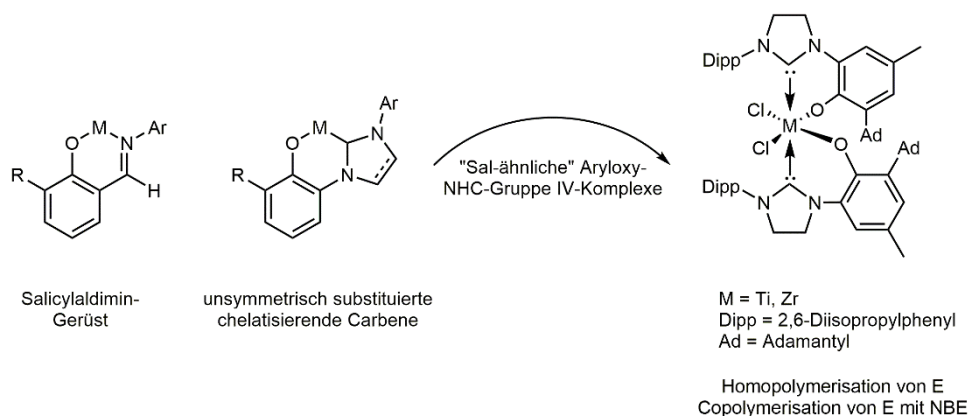


Abbildung 68: Von *Grubbs et al.* synthetisierte NHC-Metallkomplexe mit chelatisierenden Liganden und frühen Übergangsmetallen.

Angeregt durch die Forschung von *Grubbs et al.* und die im Arbeitskreis *Buchmeiser* gewonnenen Erkenntnisse zu bidentaten NHCen war es das Ziel durch strukturelle Modifikation der Liganden neuartige, aktive NHC-Komplexe mit frühen Übergangsmetallen herzustellen und diese in der Olefinpolymerisation einzusetzen.

II.5 Ergebnisse und Diskussion

II.5.1 Synthese der unsymmetrischen *O*-chelatisierenden NHC-Liganden

Die synthetisierten NHC-Liganden, die diese Arbeit umfasst, sind in Abbildung 69 zusammengestellt. Es wurden sowohl gesättigte als auch ungesättigte NHCe verwendet. Des Weiteren

wurde der sterische Anspruch der Substituenten in 1,3-Position entsprechend variiert. Im Nachfolgenden sei die Synthese der einzelnen NHC-Liganden erläutert.

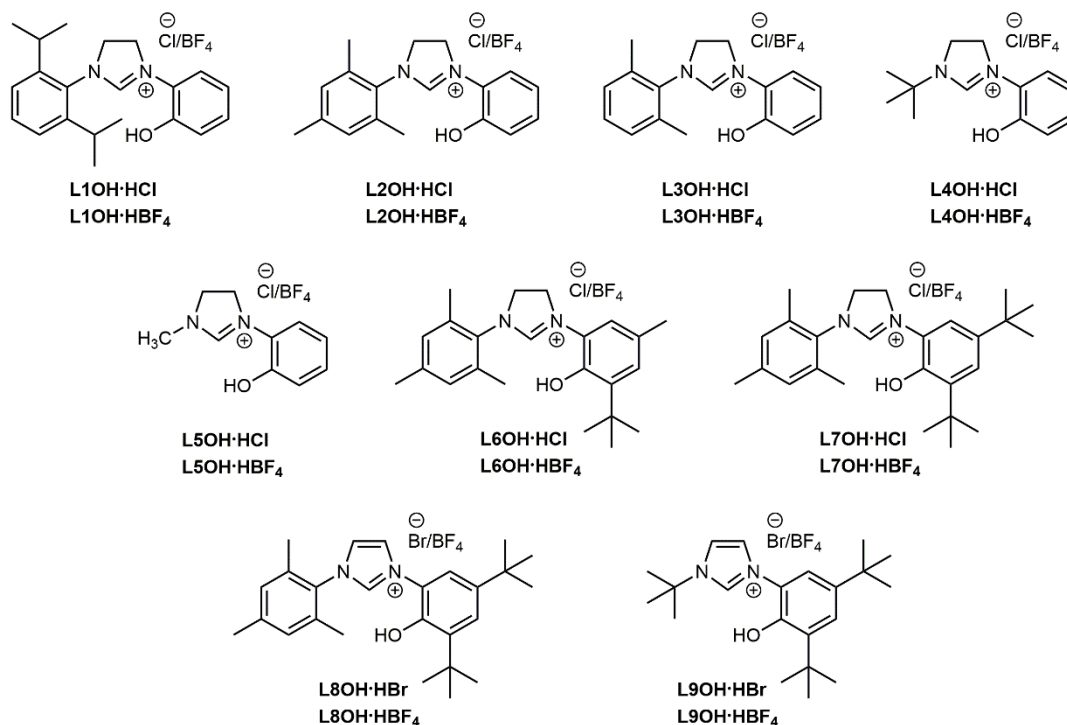


Abbildung 69: Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten und verwendeten O-chelatisierenden NHC-Liganden.

Die Synthese der NHC-Liganden **L1OH·HBF₄** – **L4OH·HBF₄** erfolgte entsprechend der publizierten Route von *Grubbs et al.*^[174] und ist in Abbildung 70 dargestellt. Im ersten Schritt findet die Umsetzung des Carbonsäurechlorids Ethylchlorooxoacetat mit dem primären Amin, in Gegenwart von Triethylamin, zum Carbonsäureamid statt. Dieser wird im nachfolgenden Schritt mit 2-Aminophenol zum Oxaldiamid umgesetzt und durch BH₃·THF zum entsprechenden Diamin reduziert. Mit konzentrierter Salzsäure wird das Dihydrochlorid hergestellt, welches durch die direkte Umsetzung mit Triethylorthoformiat den Ringschluss zur Folge hat. Der Anionenaustausch von Cl⁻ → BF₄⁻ erfolgt im letzten Schritt durch die Verwendung von NaBF₄ in CH₃CN / H₂O.

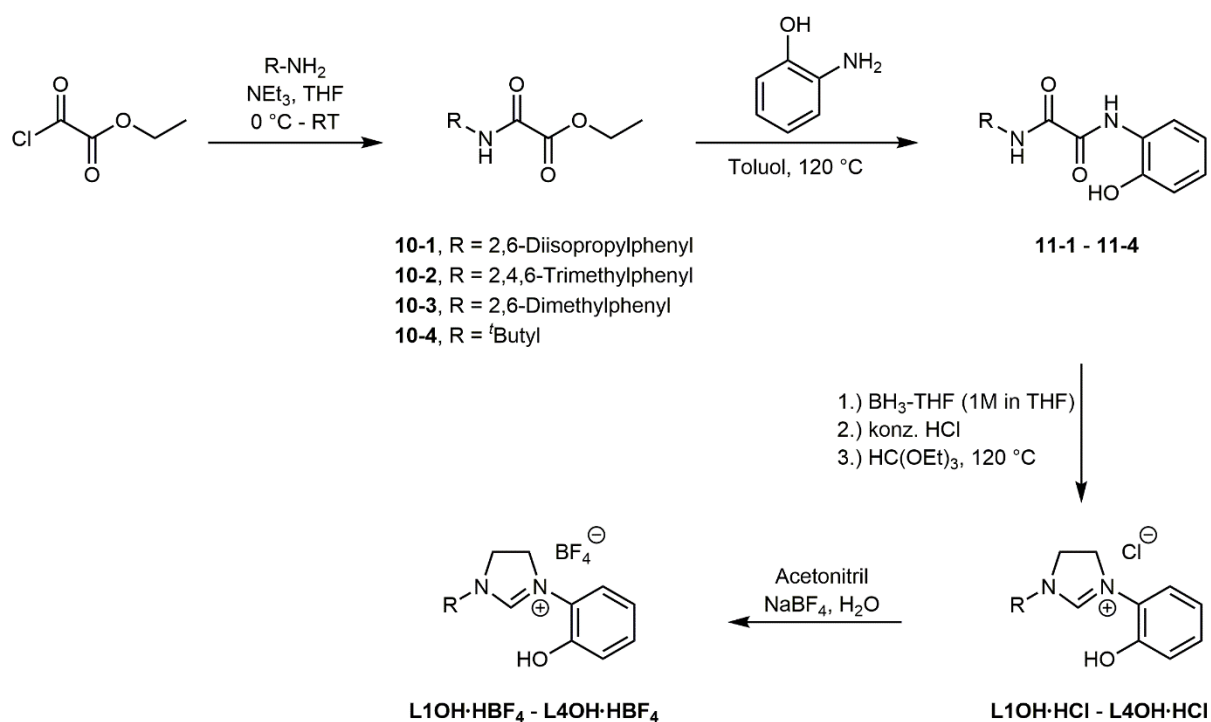


Abbildung 70: Syntheseroute zur Herstellung der *O*-chelatisierenden NHC-Liganden.

Abbildung 71 zeigt den verwendeten Weg für die Herstellung von **L5OH-HBF₄**. Der NHC-Ligand besitzt lediglich einen CH_3 -Rest in 1-Position und weist somit einen geringen sterischen Anspruch auf. Die Synthese des Oxaldiamids **14** ist entsprechend publizierten Verfahren auf zwei unterschiedlichen Wegen realisierbar.^[175] Bei Syntheseweg A) reagiert im ersten Schritt das Carbonsäurechlorid mit 2-Aminophenol zum Carbonsäureamid und wird im nächsten Schritt mit dem reaktiven primären Amin zum Oxaldiamid **14** umgesetzt. Diese Herangehensweise bedarf keiner zusätzlichen Verwendung von Triethylamin. Bei Syntheseweg B) wird das Ethylchlorooxoacetat zunächst mit dem primären Amin in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt und anschließend reagiert es, erneut unter Verwendung von Triethylamin, mit 2-Aminophenol zum Oxaldiamid **14**. Die weitere Umsetzung von **14** zum NHC-Liganden erfolgte analog der bereits erläuterten Umsetzung von **11-1 – 11-4** in Abbildung 70.

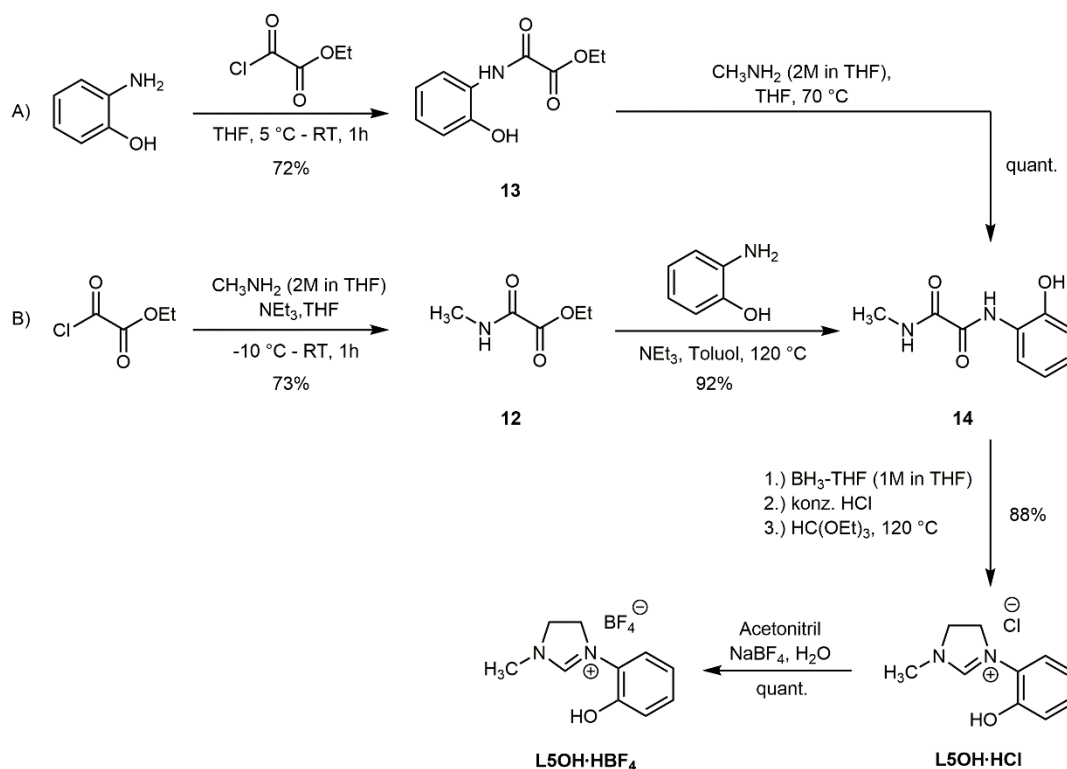


Abbildung 71: Synthese des NHC-Liganden **L5OH-HBF₄** auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen.

Die Syntheserouten der Liganden **L6OH-HBF₄** und **L7OH-HBF₄** sind in Abbildung 72 und Abbildung 73 dargestellt. Bei sterisch anspruchsvollen Aminoalkoholen führt die direkte Umsetzung des Carbonsäureamids mit dem Aminoalkohol, in Gegenwart von Triethylamin, nicht zum gewünschten Oxaldiamid. Hier bedarf es zunächst der Synthese der entsprechenden Carbonsäure. Anschließend erfolgt die Veresterung des synthetisierten, sterisch anspruchsvollen Aminoalkohols mit der Carbonsäure unter Verwendung von 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt) und *N,N'*-Dizylohexylcarbodiimid (DCC). Sowohl die Reduktion des Oxaldiamids zum Diamin und Umsetzung zum Dihydrochlorid, als auch der Ringschluss erfolgte anschließend analog dem bereits vorgestellten Verfahren.

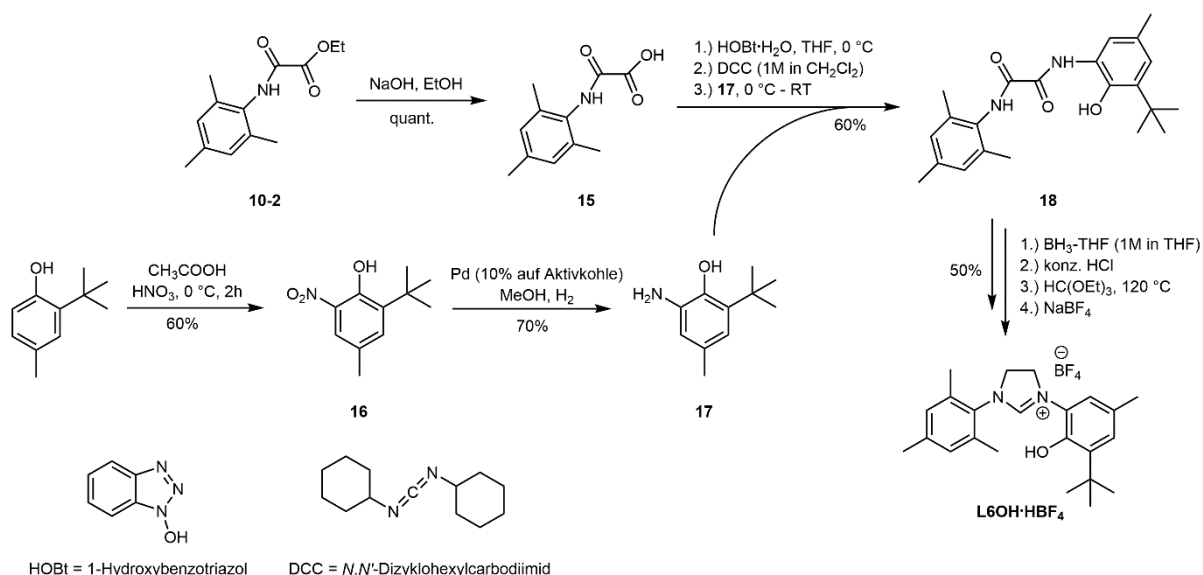


Abbildung 72: Syntheseroute zur Herstellung des sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden L6OH-HBF₄.^[174, 176]

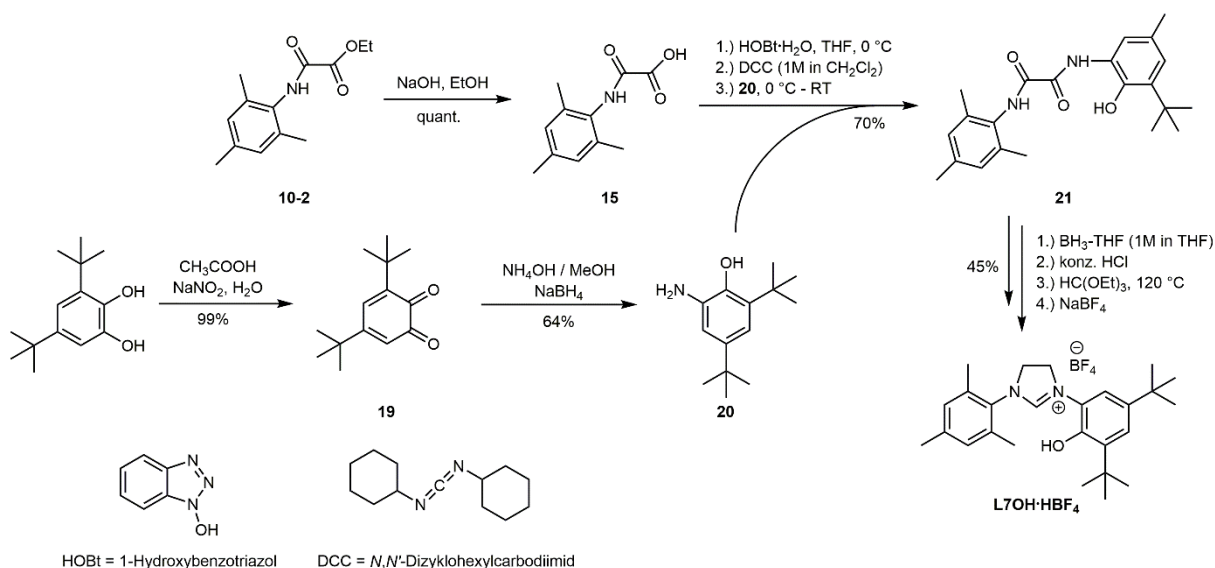


Abbildung 73: Syntheseroute zur Herstellung des sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden L7OH-HBF₄.^[177]

Die unsymmetrischen, ungesättigten NHC-Liganden wurden ausgehend von 2,4,6-Tri-^tButylphenol und 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1*H*-imidazol (**23-1**)^[178] oder 1-(^tButyl)-1*H*-imidazol (**23-2**)^[179] zusammen mit Ethylenglykol hergestellt. Die Syntheseroute ist in Abbildung 74 dargestellt.^[180]

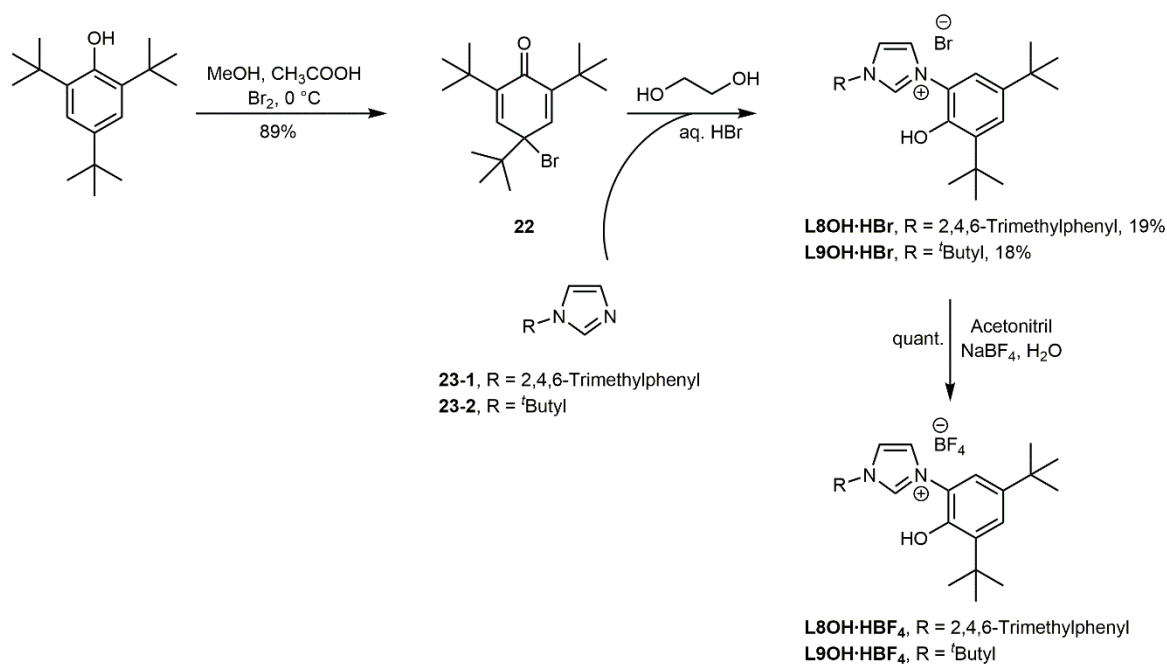


Abbildung 74: Syntheseroute zur Herstellung der ungesättigten NHC-Liganden **L8OH-HBF₄** und **L9OH-HBF₄**.

II.5.2 Umsetzung der NHC-Liganden mit Gruppe-IV-Präkursoren

II.5.2.1 Synthese der Komplexe Ti-4 – Ti-6

Für die zweifache Deprotonierung der gesättigten NHCe **L1OH-HBF₄** – **L3OH-HBF₄** wurde entsprechend den Vorarbeiten von *Lienert*^[173] LiHMDS als geeignete Base verwendet. Als Übergangsmetallquellen dienen analog zu *Grubbs et al.*^[160e] TiCl₄·THF₂ und ZrCl₄·THF₂.

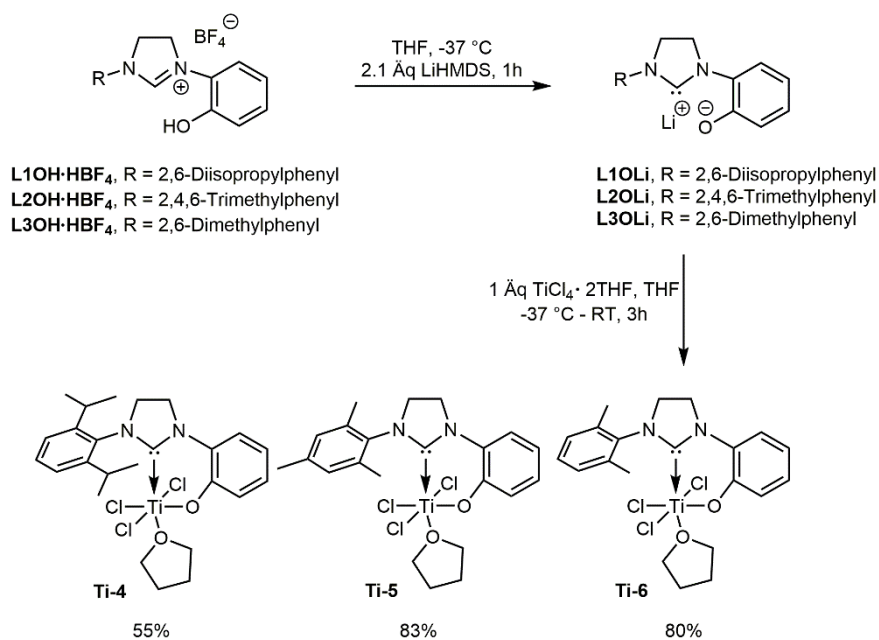


Abbildung 75: Schematische Darstellung der Synthese der Titankomplexe **Ti-4** – **Ti-6**.

Die Imidazoliumsalze wurden bei $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ *in situ* mit LiHMDS in THF zweifach deprotoniert und anschließend ebenfalls bei $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ zum Übergangsmetallpräkursor in THF zugetropft. Diesem Protokoll folgend konnten die in Abbildung 75 dargestellten Titankomplexe $[\text{TiCl}_3(\text{N}-2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-N}'\text{-2-O-1-C}_6\text{H}_4\text{-imidazolin-2-yliden})\cdot\text{THF}]$ (**Ti-4**), $[\text{TiCl}_3(\text{N-Mesityl-N}'\text{-2-O-1-C}_6\text{H}_4\text{-imidazolin-2-yliden})\cdot\text{THF}]$ (**Ti-5**) und $[\text{TiCl}_3(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-N}'\text{-2-O-1-C}_6\text{H}_4\text{-imidazolin-2-yliden})\cdot\text{THF}]$ (**Ti-6**) isoliert werden. Mit $\text{ZrCl}_4\cdot 2\text{THF}$ als Präkursor konnten keine Zr-NHC-Komplexe isoliert werden.

Durch Umkristallisation von **Ti-4** aus Toluol gelang es Kristalle zu isolieren, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur von **Ti-4**, relevante Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 76 zusammengefasst.

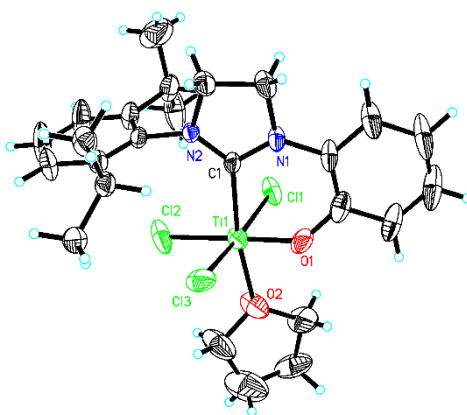


Abbildung 76: Einkristallröntgenstruktur von **Ti-4**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Ti(1)-O(1) 181.3(3), Ti(1)-O(2) 209.5(3), Ti(1)-C(1) 221.1(3), Ti(1)-Cl(1) 234.08(13), Ti(1)-Cl(2) 230.23(15), Ti(1)-Cl(3) 229.98(14); O(1)-Ti(1)-O(2) 87.49(16), O(1)-Ti(1)-C(1) 83.75(13), O(2)-Ti(1)-C(1) 170.86(14), Cl(3)-Ti(1)-Cl(2) 90.80(6).

Ti-4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 783.41(5)$ pm, $b = 3515.1(2)$ pm, $c = 1220.41(6)$ pm, $\alpha = \gamma = 90\text{ }^{\circ}$; $\beta = 106.950(2)\text{ }^{\circ}$, $Z = 4$. Das Metallzentrum weist eine leicht verzerrte pseudo-oktaedrische Koordinationssphäre auf, die durch das Carben mit der chelatisierenden Phenoxideinheit, einem THF-Molekül und den drei Chloratomen gebildet wird. Der Ti-C_{Carben}-Bindungsabstand ist mit 221.1(3) pm vergleichbar mit den Ti-C_{Carben}-Bindungsabständen von zuvor beschriebenen Ti-NHC-Komplexen mit *O*-chelatisierenden NHC-Liganden. Diese liegen im Bereich von 219.8 - 231.3 pm.^[154a, 158d, 160e, 181] Anhand der Kristalldaten von **Ti-4** und mittels der Verwendung der Software *Sambvca 2*.^[182] konnte das in Kapitel II.3.2.2 erläuterte „verdeckte Volumen“ % V_{bur} des **OL1**-Liganden berechnet werden. Dieses entspricht % $V_{\text{bur}} = 36.9\text{ }%$.

Ti-5 und **Ti-6** sind in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Elementaranalyse unterstützt jedoch die Strukturannahme der beiden Komplexe.

II.5.2.2 Deprotonierung von L5OH·HBF₄ und Umsetzung mit TiCl₄·2THF

Analog zu Abbildung 75 wurde der kleinere NHC-Ligand **L5OH·HBF₄** ebenfalls in THF mit LiHMDS deprotoniert und *in situ* mit dem Titanpräkursor umgesetzt. Mit diesem NHC konnte jedoch kein Ti-Komplex der allgemeinen Formel [TiCl₃(N-Methyl-N'-2-O-1-C₆H₄-imidazolin-2-yliden)·THF] isoliert werden. Der geringe sterische Anspruch des Liganden hat möglicherweise die Instabilität des Zielkomplexes zur Folge.

II.5.2.3 Deprotonierung von L6OH·HBF₄ / L7OH·HBF₄ und Umsetzung mit TiCl₄·2THF

Bei der Deprotonierung der sterisch anspruchsvollen Liganden **L6OH·HBF₄** und **L7OH·HBF₄** mit LiHMDS in THF und *in situ* Reaktion mit TiCl₄·2THF konnte lediglich der in Abbildung 77 dargestellte Komplex [TiCl₃(N-Mesityl-N'-2-O-3,5-di-^tbutyl-1-C₆H₄-imidazolin-2-yliden)·THF] (**Ti-12**) in 30 % Ausbeute isoliert werden. Die Struktur von **Ti-12** wurde anhand von ¹H und ¹³C NMR Spektroskopie bestätigt.

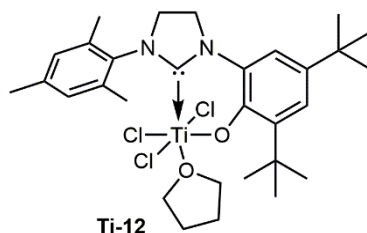


Abbildung 77: Strukturformel von **Ti-12**.

II.5.2.4 Ti-NHC-Komplexe mit ungesättigten NHC-Liganden

Wie in Abbildung 55 dargestellt, hat der Sättigungsgrad der NHCe ebenfalls einen Einfluss auf die Stabilität und Reaktivität der Liganden. Bei ungesättigten NHC-Liganden trägt die vorhandene Aromatizität zur Stabilisierung des NHCs bei. Um diesen Einfluss in Ti-NHC-Komplexen zu untersuchen, wurde analog zu dem gesättigten Liganden **L7OH·HBF₄** der im Rückgrat ungesättigte NHC-Ligand **L8OH·HBF₄** hergestellt, zweifach deprotoniert und mit TiCl₄·2THF umgesetzt. Leider konnte kein ungesättigter NHC-Ti-Komplex analog dem in Abbildung 77 dargestellten Komplex **Ti-12** isoliert werden. Ebenso führte die Umsetzung von **L9OLi** mit TiCl₄·2THF nicht zum entsprechenden ungesättigten NHC-Ti-Komplex.

II.5.2.5 Modifizierung der Komplexe Ti-4 – Ti-6

Die Forschung von *Eisen et al.*^[183] bezüglich der Synthese gemischter (Aryloxo)(imidazolin-2-iminato)TiCl₂-Komplexe und deren erfolgreiche Anwendung in der Polymerisation von α-Olefinen gab den Anstoß die TiCl₃-NHC-Komplexe mit Phenolaten umzusetzen. Nach *Eisen et al.* haben die verschiedenen Substituenten an der Aryloxo-Einheit einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktivität der Komplexe, was auf die Notwendigkeit einer Balance zwischen sterischen und elektronischen Effekten hinweist. Des Weiteren konnte durch die weitere Um-

setzung der Komplexe die Unlöslichkeit von **Ti-5** und **Ti-6** umgangen werden. Die Komplexe wurden sowohl mit deprotoniertem 2,6-Di-^tbutyl-4-methylphenol (BHT) als auch dem sterisch anspruchsvollen Terphenoxid HIPTO (= O-2,6-Trip₂C₆H₃; Trip = 2,4,6-ⁱPr₃C₆H₂) umgesetzt.

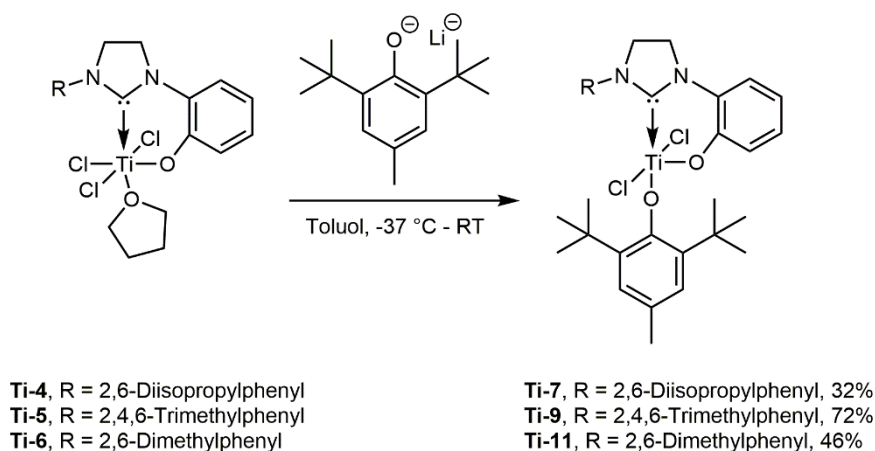


Abbildung 78: Schematischer Syntheseweg zur Herstellung der gemischten TiCl₂(Aryloxo)(NHC)-Komplexe durch Umsetzung von **Ti-4** – **Ti-6** mit Lithiumphenolat.

Die Strukturen von **Ti-7** und **Ti-11** wurden anhand von ¹H und ¹³C NMR Spektroskopie bestätigt. Für **Ti-9** konnten des Weiteren durch Umkristallisation aus Toluol Kristalle isoliert werden, welche geeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse waren. Die Struktur von **Ti-9**, relevante Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 79 zusammengefasst.

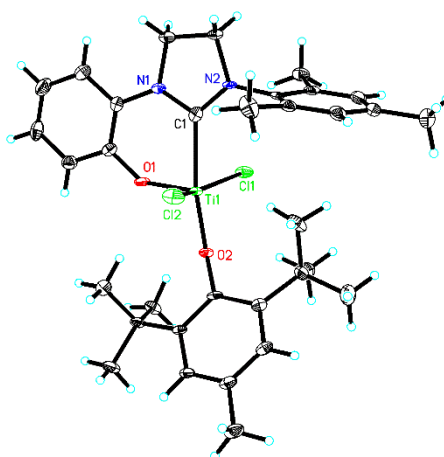


Abbildung 79: Einkristallröntgenstruktur von **Ti-9**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel (°): Ti(1)-O(1) 178.7(4), Ti(1)-O(2) 181.9(4), Ti(1)-C(1) 225.4(7), Ti(1)-Cl(1) 229.09(19), Ti(1)-Cl(2) 231.90(19); O(1)-Ti(1)-O(2) 107.00(19), O(1)-Ti(1)-C(1) 85.3(2), O(2)-Ti(1)-C(1) 167.3(2), Cl(2)-Ti(1)-Cl(1) 151.98(8), O(1)-Ti(1)-Cl(2) 100.15(16), O(1)-Ti(1)-Cl(1) 103.29(16).

Ti-9 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 894.37(6)$ pm, $b = 1693.01(12)$ pm, $c = 2487.33(17)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 91.716(3)^\circ$, $Z = 4$. Das Metallzentrum weist eine verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre mit der chelatisierenden Phenoxideinheit in der

apikalen Position auf. Der berechnete Geometrieindex nach Addison *et al.*^[184] ist $\tau = 0.25$. Aufgrund des sterischen Anspruchs des zusätzlichen BHT-Liganden ist die Ti-C_{NHC}-Bindung in **Ti-9** mit 225.4(7) pm länger als die gleiche Bindung in **Ti-4** mit 221.1(3) pm. Hingegen ist der Bindungsabstand vom Metallzentrum zur chelatisierenden Phenoxideinheit in **Ti-9** mit Ti-O = 178.7(4) pm kürzer als in **Ti-4** mit 181.3(3) pm.

Das anhand der Kristalldaten berechnete „verdeckte Volumen“ des **OL2**-Liganden entspricht im **Ti-9**-Komplex % $V_{bur} = 35.2$ %. Für den BHT-Liganden konnte ein „verdecktes Volumen“ von % $V_{bur} = 29.7$ % bestimmt werden. Im **Ti-9**-Komplex nehmen der NHC- und der BHT-Ligand zusammen 64.9 % des Kugelvolumens ein.

Die Umsetzung von **Ti-5** mit HIPTO ist in Abbildung 80 dargestellt.

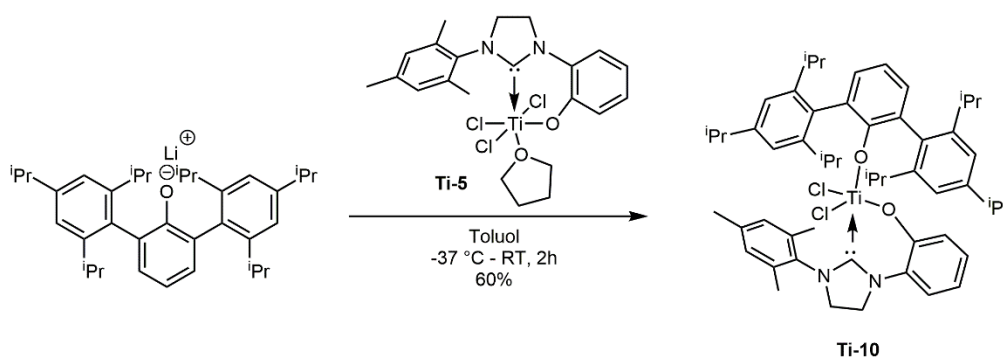


Abbildung 80: Darstellung des gemischten $\text{TiCl}_2(\text{OHIPT})(\text{OL2})$ -Komplexes **Ti-10** durch Umsetzung von **Ti-5** mit HIPTO in Toluol.

Die Struktur von **Ti-10** konnte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Diese ist in Abbildung 81 dargestellt und zeigt eine sterisch sehr überladene Umgebung am Metallzentrum.

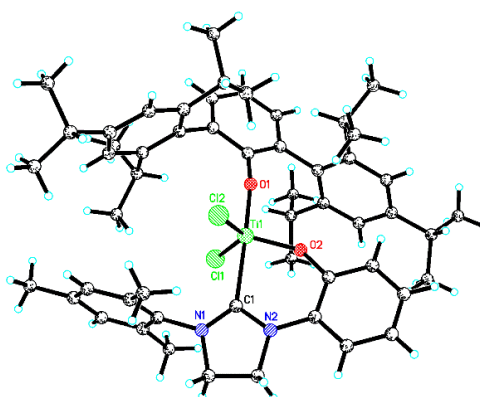


Abbildung 81: Einkristallröntgenstruktur von **Ti-10**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel (°): Ti(1)-O(1) 180.6(3), Ti(1)-O(2) 179.6(4), Ti(1)-C(1) 231.8(5), Ti(1)-Cl(1) 227.88(16), Ti(1)-Cl(2) 225.01(19); O(2)-Ti(1)-O(1) 99.66(16), O(1)-Ti(1)-C(1) 176.50(18), O(2)-Ti(1)-C(1) 82.24(18), Cl(2)-Ti(1)-Cl(1) 132.86(8), O(2)-Ti(1)-Cl(2) 110.71(17), O(2)-Ti(1)-Cl(1) 113.33(17).

Ti-10 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)$, $a = 1295.76(18)$ pm, $b = 1317.29(19)$ pm, $c = 1667.1(2)$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 91.238(4)^\circ$, $Z = 2$. Das Metallzentrum weist eine verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre auf. Hierbei spannen die beiden Chloratome und die chelatisierende Phenoxideinheit die planare Ebene auf, während der NHC- und HIPTO-Ligand die apikalen Positionen besetzen. Der berechnete Geometrieindex nach Addison *et al.*^[184] ist $\tau = 0.73$. Durch den zusätzlichen sterisch anspruchsvollen HIPTO-Ligand ist die Ti-C_{NHC}-Bindung in **Ti-10** mit 231.8(5) pm wesentlich länger als in **Ti-9** mit 225.4(7) pm. Durch den größeren Ti-C_{NHC}-Bindungsabstand in **Ti-10** verdeckt der NHC-Ligand einen geringeren Anteil des Kugelvolumens und ist mit $\% V_{\text{bur}} = 34.4\%$ etwas kleiner als in **Ti-9**. In **Ti-10** nehmen der NHC- und HIPTO-Ligand zusammen 62.6 % des Kugelvolumens ein.

II.5.2.6 Sonderfall L4OH·HBF₄

Der NHC-Ligand **L4OH·HBF₄** wurde *in situ* in THF mit 2.1 Äquivalenten LiHMDS deprotoniert und anschließend mit TiCl₄·2THF umgesetzt. Der rote Ti-Komplex fiel während der Reaktion aus THF aus und konnte mittels Filtration abgetrennt werden. Analog den Komplexen **Ti-5** und **Ti-6** war der [TiCl₃(*N*-*t*-Butyl-*N'*-2-O-1-C₆H₄-imidazolin-2-yliden)·THF]-Komplex komplett unlöslich. Aufgrund dessen wurde dieser im nächsten Schritt direkt mit HIPTO in Toluol umgesetzt. Es konnte ein löslicher, orangener (OHIPT)(OL4)-Ti-Komplex isoliert werden. Die ¹H und ¹³C NMR Spektren dieses Komplexes sind in Abbildung 82 und Abbildung 83 dargestellt.

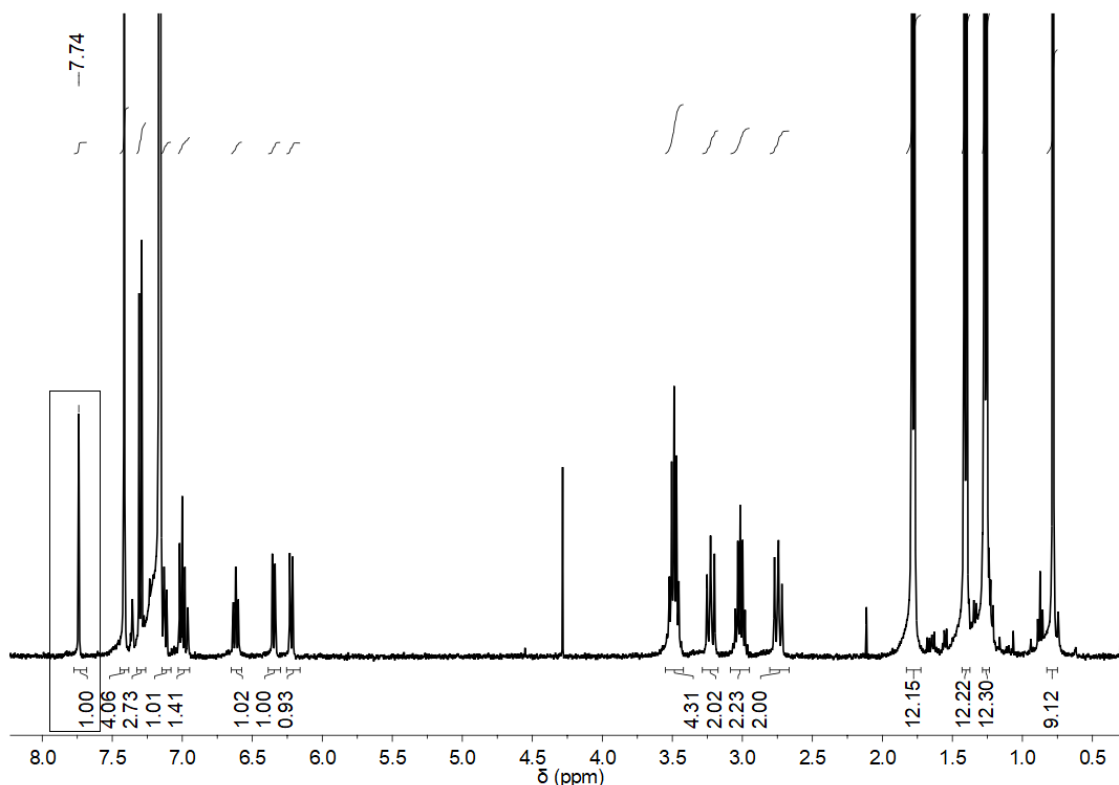


Abbildung 82: ¹H NMR Spektrum des (OHIPT)(OL4)-Ti-Komplexes in C₆D₆.

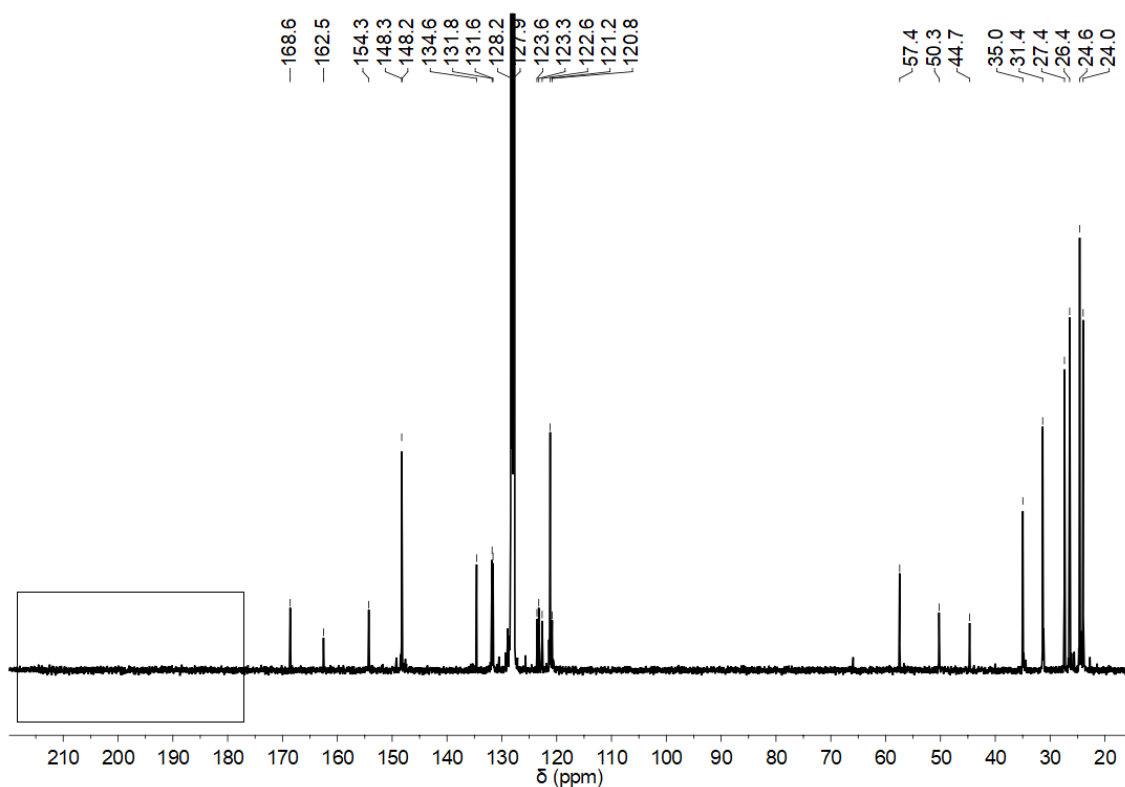


Abbildung 83: ^{13}C NMR Spektrum des (OHIPT)(OL4)-Ti-Komplexes in C_6D_6 .

Wie zunächst aus den NMR-Spektren ersichtlich, war die Umsetzung zum gemischten (Aryloxo)(NHC)-Ti-Komplex erfolgreich. Jedoch ist im ^1H NMR Spektrum bei $\delta = 7.74$ ppm ein zusätzliches Singulett-Signal zu beobachten. Dieses scharfe Signal deutet auf das Vorhandensein des Imidazolium-Protons hin. Des Weiteren kann im ^{13}C NMR Spektrum im Bereich zwischen $\delta = 180$ und 215 ppm kein Signal für die $\text{Ti}-\text{C}_{\text{NHC}}$ -Bindung beobachtet werden. Daraus lässt sich eine unvollständige Deprotonierung des **L4OH·HBF₄**-Liganden schlussfolgern. Aus diesem Grund wurde der NHC-Ligand mit verschiedenen Basen und unterschiedlichen Äquivalenten deprotoniert, isoliert und mittels ^1H NMR Spektrum untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Ergebnisse der Deprotonierung des **L4OH·HBF₄**-Liganden mit unterschiedlichen Basen und Äquivalenten.

	KH (in Et_2O)			LiHMDS (in THF)	KHMDS (in THF)
Äq	1.1	2.1	4.1	2.1	2.1
δ [ppm]	8.63	8.63	8.63	8.63	8.64
(in C_6D_6)	(1H, s)	(1H, s)	(1H, s)	(1H, s)	(1H, s)

Sowohl mit KH als auch mit LiHMDS und KHMDS ist im ^1H NMR Spektrum immer noch ein Signal bei $\delta = 8.63 - 8.64$ ppm zu sehen. Auch die Verwendung eines hohen Überschusses an Base führte zum gleichen Ergebnis. Der **L4OH·HBF₄**-Ligand wurde jeweils nur an der chelatisierenden

Phenolgruppe und nicht am NHC deprotoniert. Die anhand dieser Ergebnisse abgeleitete Struktur des gemischten (Aryloxo)(NHC)-Ti-Komplexes mit dem **L4OH·HBF₄**-Ligand entspricht eher der in Abbildung 84 dargestellten Verbindung **B**.

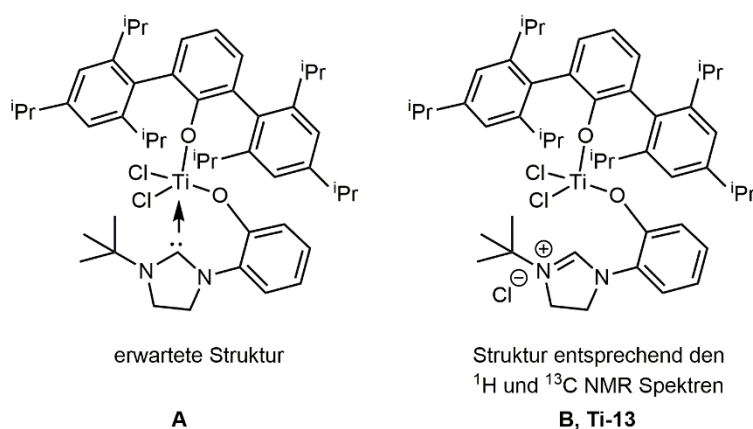


Abbildung 84: Erwartete (**A**) und entsprechend den NMR Spektren postulierte Struktur (**B**) des gemischten (Aryloxo)(NHC)-Ti-Komplexes ausgehend vom **L4OH·HBF₄**-Liganden.

II.5.2.7 Kombination der NHC-Liganden und der *N*-[6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl]-Einheit

Neben den oben aufgeführten Phenolaten wurde zudem die in Abbildung 85 dargestellte Verbindung 6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-ol (**27**) synthetisiert. Verbindung **27** beinhaltet die bereits bekannte 2-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-Einheit. Durch die zusätzliche Verwendung dieses Liganden sollte die Möglichkeit der simultanen Vinylinsertions- und Ring öffnenden Metathese Polymerisation mit den Ti-NHC-Komplexen untersucht werden. Die NH₂-Gruppe des ursprünglichen Liganden **7** (aus Kapitel I.5) wurde durch eine OH-Gruppe substituiert, da aufgrund der hohen Oxophilie des Titans der Ligand vereinfacht an die Ti-NHC Komplexe koordinieren sollte. Verbindung **27** wurde mit *n*-BuLi deprotoniert und das Li-Salz in Toluol bei -37 °C mit den Ti-NHC-Präkursoren **Ti-4 – Ti-6** umgesetzt. Es konnten keine Ti-NHC-Komplexe mit dem entsprechenden BEt₂-Liganden isoliert werden.

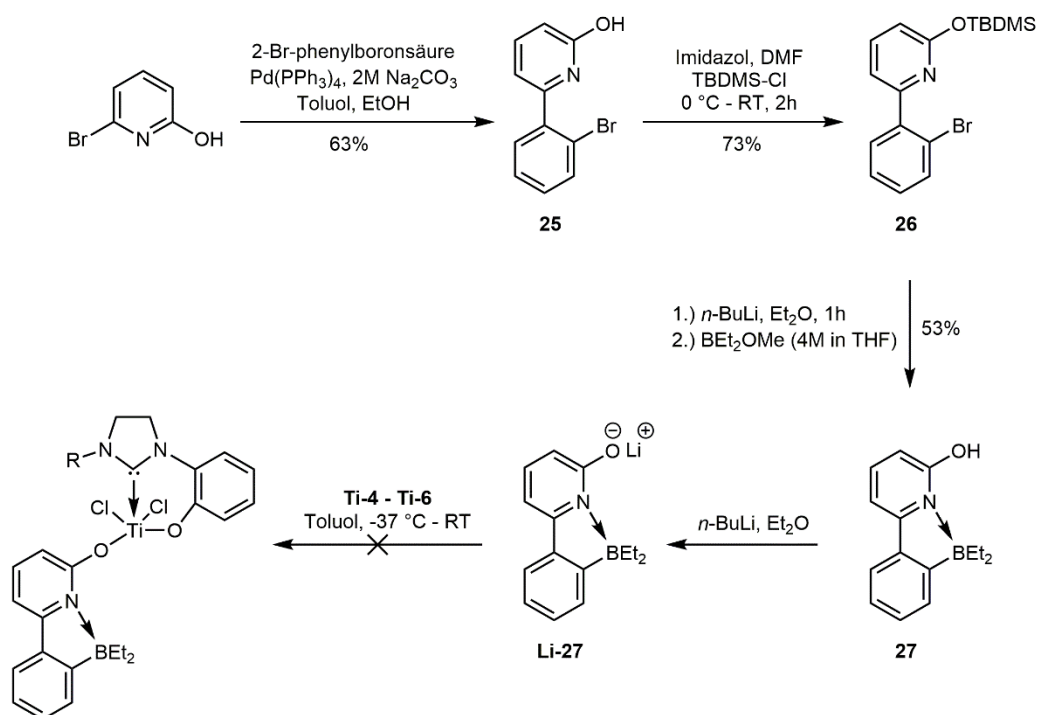


Abbildung 85: Syntheseroute zur Herstellung von 6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-ol (**27**) mit anschließender Deprotonierung und versuchter Umsetzung mit Ti-NHC-Komplexen.

Ein weiterer Ansatz die 2-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-Einheit in die Ti-NHC-Komplexe einzuführen, war die in Abbildung 86 dargestellte Synthese zur Herstellung eines BEt₂-NHC-Liganden. Hierfür wurde im ersten Schritt Ethylchlorooxoacetat mit Verbindung **7**, in Gegenwart von Triethylamin, zum Carbonsäureamid umgesetzt. Anschließend wurde versucht, das Carbonsäureamid **29** mit 2-Aminophenol umzusetzen. Da dieser Reaktionsweg nicht zum entsprechenden Oxaldiamid führte, wurde das 2-Aminophenol zunächst mit TBDMS-Cl geschützt und ebenfalls mit **29** umgesetzt. Auch mit geschütztem 2-Aminophenol konnte die Synthese des Oxaldiamids und somit des BEt₂-NHC-Liganden nicht realisiert werden.

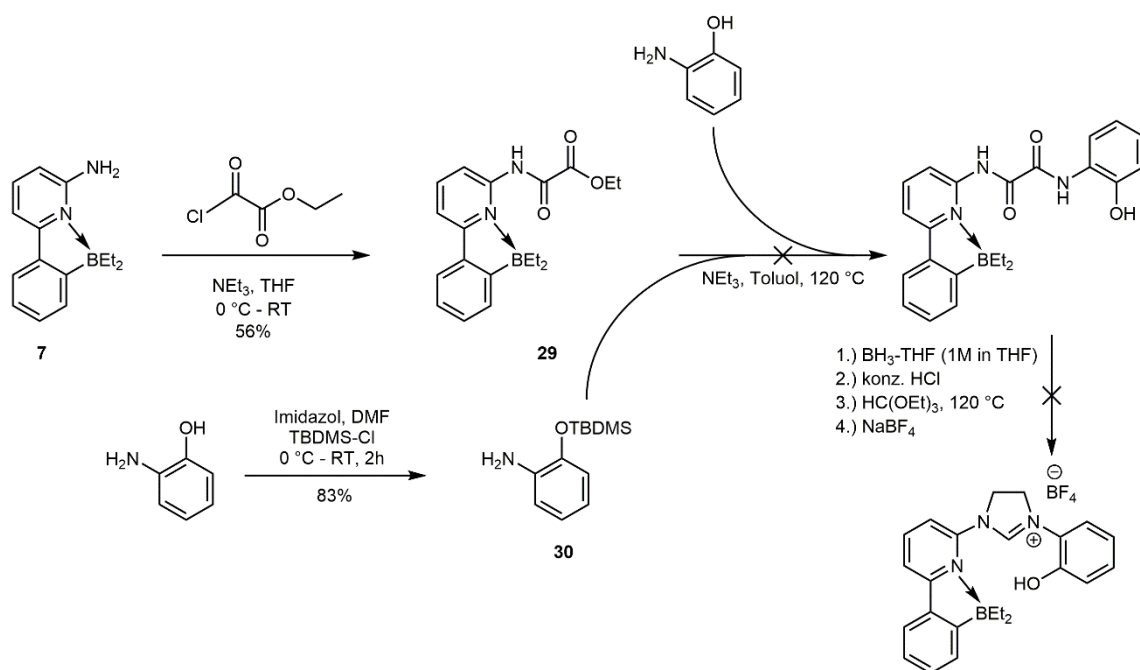


Abbildung 86: Verwendete Syntheseroute zur möglichen Herstellung eines BEt_2 -NHC-Liganden.

II.5.3 Polymerisationsreaktionen mit ausgewählten Präkursoren

II.5.3.1 Homo- und Copolymerisation von E mit NBE und CPE mit Ti-4

Der in Toluol lösliche Komplex **Ti-4** wurde mit MAO aktiviert und bei 50 °C zur Homopolymerisation von E eingesetzt. Die Aktivität betrug $25 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Es konnte lineares Polyethylen hoher Dichte mit einem Schmelzpunkt von $T_m = 137 \text{ °C}$ und einem Molekulargewicht von $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ isoliert werden. Das ^{13}C NMR Spektrum ist im Anhang in Abbildung 290 dargestellt. Die Aktivität von **Ti-4** änderte sich enorm bei Zugabe von CPE. Bei der Copolymerisation von E mit CPE steigt die Aktivität von **Ti-4** um das Siebenfache auf $180 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Das ^{13}C NMR Spektrum des isolierten Polymers ist im Anhang in Abbildung 291 dargestellt und zeigt lediglich das Signal für die Methyleninheit bei $\delta = 29.4 \text{ ppm}$. Es wurden keinerlei Signale beobachtet, die dem inkorporierten Comonomer CPE zugeordnet werden konnten. Das hohe Molekulargewicht von $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und der Schmelzpunkt von $T_m = 136 \text{ °C}$ entsprechen demjenigen von linearem Polyethylen hoher Dichte. Der Einfluss von CPE auf die Polymerisationsaktivität wurde bereits von *Buchmeiser et al.*^[88, 93d] beobachtet und untersucht. Da CPE kaum in die Polymerkette eingebaut wird, muss es vorzugsweise als stabilisierender Ligand oder Kettenübertragungsmittel dienen. Dieser koordiniert reversibel an das kationische Metallzentrum, welches die wachsende Polymerkette trägt, und bewerkstelligt anschließend den Kettentransfer zum MAO. Das kationische Metallzentrum ist dadurch in der Lage eine neue Polymerkette zu starten. Eine β -Hydrid-Eliminierung oder Übertragung auf das Monomer würde zu terminalen Olefinen führen, die als zusätzliche

Signale im ^{13}C NMR Spektrum sichtbar wären. Da keine Signale für terminale Alkene in den Polymeren beobachtet werden konnten, kann dieser Übertragungsweg ausgeschlossen werden.

In der Copolymerisation von E mit NBE weist **Ti-4** ebenfalls eine geringe Aktivität von $25 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ auf ($M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Das ^{13}C NMR Spektrum des isolierten Copolymers Poly(E)-co-poly(NBE) ist in Abbildung 87 dargestellt und zeigt VIP-abgeleitete Poly(NBE)-Einheiten ohne nachweisbare Mengen an ROMP-abgeleiteten Poly(NBE)-Spezies. NBE konnte mit einem Anteil von 11.7 mol-% in das Copolymer inkorporiert werden. Das Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP}-Copolymer zeigte keinen eindeutigen Schmelzpunkt T_m , sondern schmolz über einen Temperaturbereich von 70-140 °C. Der Rekristallisationsbereich lag im Temperaturbereich von $T_{\text{recryst}} = 118 - 70$ °C. Dieser Sachverhalt ist schon von den E-NBE-Copolymeren aus Kapitel I.5.4 bekannt.

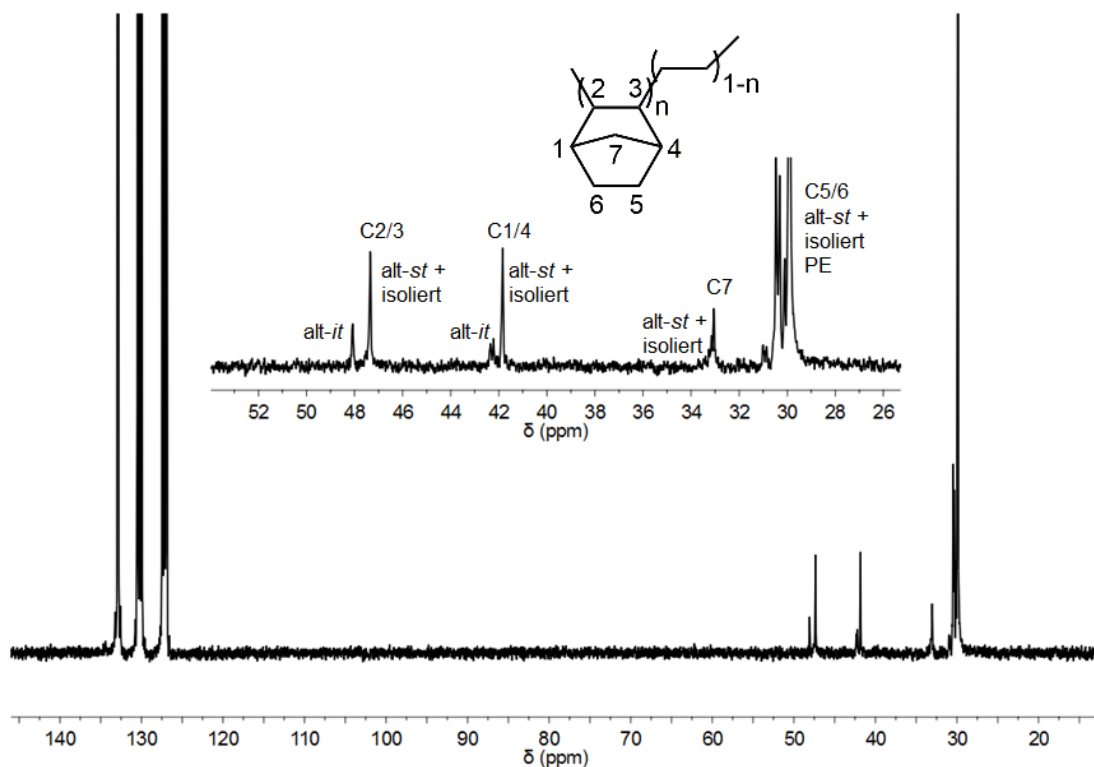


Abbildung 87: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP}, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-4** / MAO (1:2000:20000, 55 °C, 4 bar), in 1,2-[D₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).

II.5.3.2 Homo- und Copolymerisation von E mit NBE und CPE mit Ti-7 und Ti-9

Die Homopolymerisation von E mit **Ti-9** wurde in Toluol bei 50 °C und 4 bar Ethylendruck durchgeführt. **Ti-9** wurde durch MAO unter Verwendung eines Katalysator / MAO-Verhältnisses von 1:2000 aktiviert. In der E-Homopolymerisation weist **Ti-9** eine moderate Aktivität von $85 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ auf. Es wurde lineares Polyethylen mit einem Schmelzpunkt von $T_m = 134$ °C und $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ isoliert. Dabei handelt es sich um lineares Polyethylen hoher Dichte. Im ^{13}C NMR Spektrum des isolierten Homopolymers ist das Signal für die

Methyleneinheit bei $\delta = 29.8$ ppm sichtbar. Für entsprechende Verzweigungen des PE konnten keine zusätzlichen Signale beobachtet werden. Das ^{13}C NMR Spektrum ist im Anhang in Abbildung 295 dargestellt.

Für die Copolymerisation von E mit CPE wurde für **Ti-9** bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ eine Aktivität von $26\text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ beobachtet. Im Gegensatz zu **Ti-4** wurde die katalytische Aktivität durch die Copolymerisation mit CPE nicht erhöht. Anhand der in Abbildung 88 zugeordneten Signale bei $\delta = 22.5$ (C4), 30.5 (C3,5) und 42.6 ppm (C1,2) wurden 5.1 mol-% CPE über 1,2-Insertion in das Copolymer eingebaut. Der Schmelzpunkt von Poly(E)-co-poly(CPE)_{VIP} lag bei $T_m = 134\text{ }^\circ\text{C}$ und weist ein hohes Molekulargewicht von $M_n > 6 \cdot 10^6\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf.

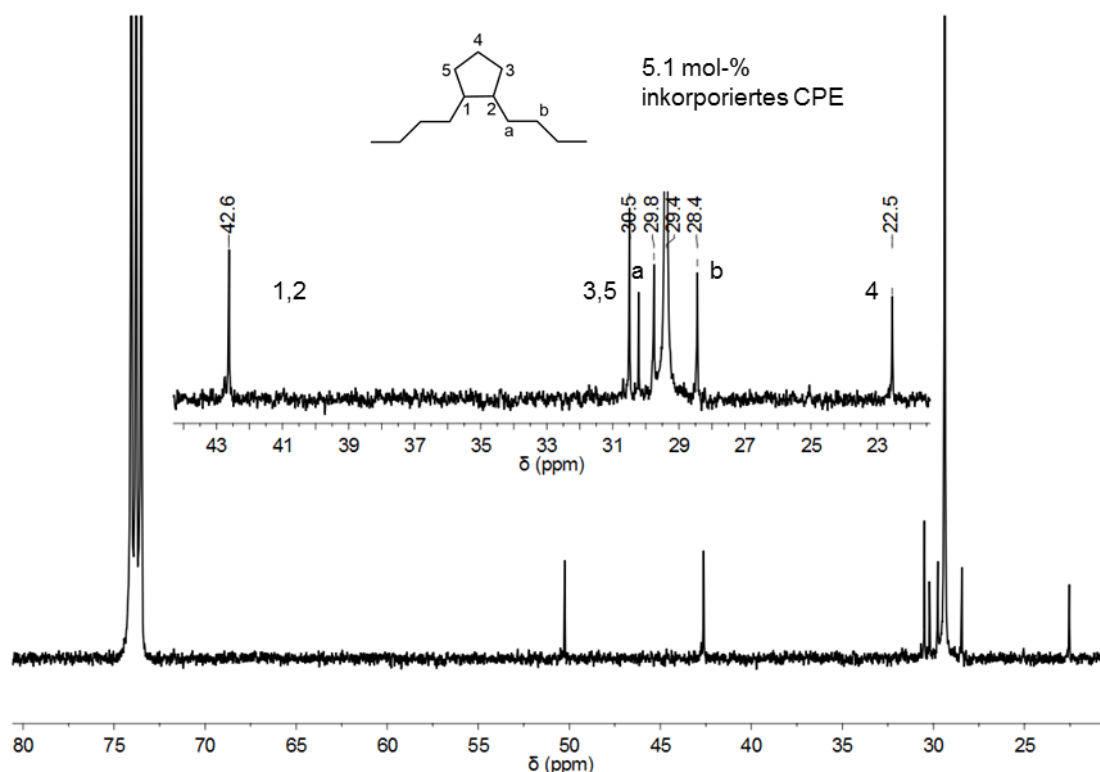


Abbildung 88: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von **Ti-9** / MAO (1:2000:20000, $50\text{ }^\circ\text{C}$, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil) (zusätzliches Signal bei 50 ppm entspricht dem Lösungsmittel Methanol).

In der Copolymerisation von E mit NBE weist **Ti-9** eine Aktivität von $70\text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ auf. Die Copolymerisation mit **Ti-9** / MAO bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu Copolymeren ohne nachweisbare Mengen an ROMP-abgeleiteten Poly(NBE)-Spezies. In Abbildung 89 ist das ^{13}C NMR Spektrum des hergestellten Copolymers Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP} mit 13.6 mol-% inkorporiertem NBE dargestellt. Das Copolymer weist ein hohes Molekulargewicht von $M_n > 6 \cdot 10^6\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf und zeigte ebenfalls keinen eindeutigen Schmelzpunkt T_m , sondern schmolz über einen Temperaturbereich von $113\text{--}134\text{ }^\circ\text{C}$. Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP} wies zwei Rekristallisationsbereiche von

$T_{\text{recryst},1} = 109 - 91 \text{ } ^\circ\text{C}$ und $T_{\text{recryst},2} = 71 - 54 \text{ } ^\circ\text{C}$ auf. Dies deutet auf eine blockartige Zusammensetzung mit Poly(E)- und Poly(E)-alt-poly(NBE)-Sequenzen hin.

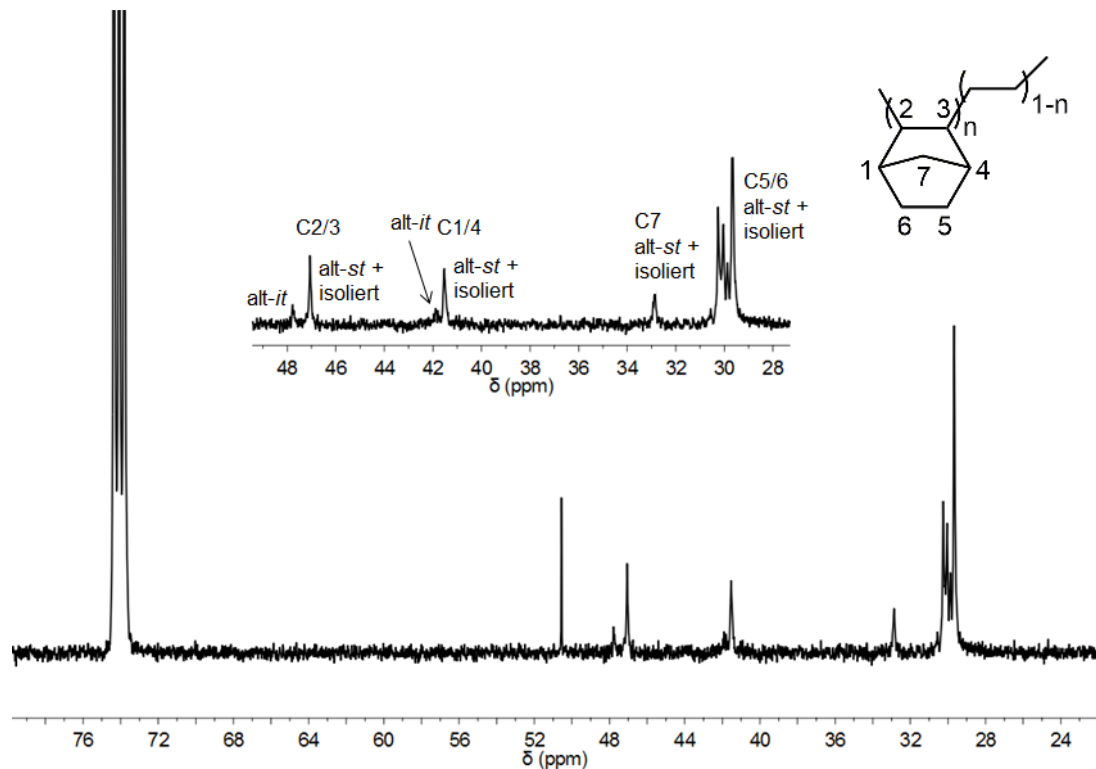


Abbildung 89: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von **Ti-9** / MAO (1:2000:20000, $50 \text{ } ^\circ\text{C}$, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

Zum Vergleich der katalytischen Aktivität der beiden BHT-modifizierten Komplexe **Ti-7** und **Ti-9** wurde des Weiteren auch **Ti-7** in der Ethylen- Homo- und Copolymerisation eingesetzt. In der Homopolymerisation von E weist **Ti-7** im Vergleich zu **Ti-9** nach Aktivierung mit MAO bei $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ und 3 bar Ethyldruck eine deutlich höhere Aktivität von $190 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ auf. Es wurde ebenfalls lineares Polyethylen mit einem Schmelzpunkt von $T_m = 133 \text{ } ^\circ\text{C}$ isoliert. Das ^{13}C NMR Spektrum des isolierten Polymers ist im Anhang in Abbildung 294 dargestellt. Ebenso ist **Ti-7** in der Copolymerisation von E mit CPE deutlich aktiver als **Ti-9**. Bei $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ und 3 bar Ethyldruck konnte eine Aktivität von $210 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ beobachtet werden. Der Schmelzpunkt des Copolymers lag bei $T_m = 136 \text{ } ^\circ\text{C}$. Das ^{13}C NMR Spektrum ist in Abbildung 90 dargestellt und zeigt eine 1,2-Insertion von CPE mit $< 0.5 \text{ mol-\%}$ inkorporiertem Comonomer. Das isolierte Copolymer ist jedoch sowohl in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan als auch in 1,2-[D₄]Dichlorbenzol sehr schlecht löslich. Die Homo- und Copolymere, welche durch die Reaktion von **Ti-7** mit MAO hergestellt wurden, wiesen Molekulargewichte von $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf.

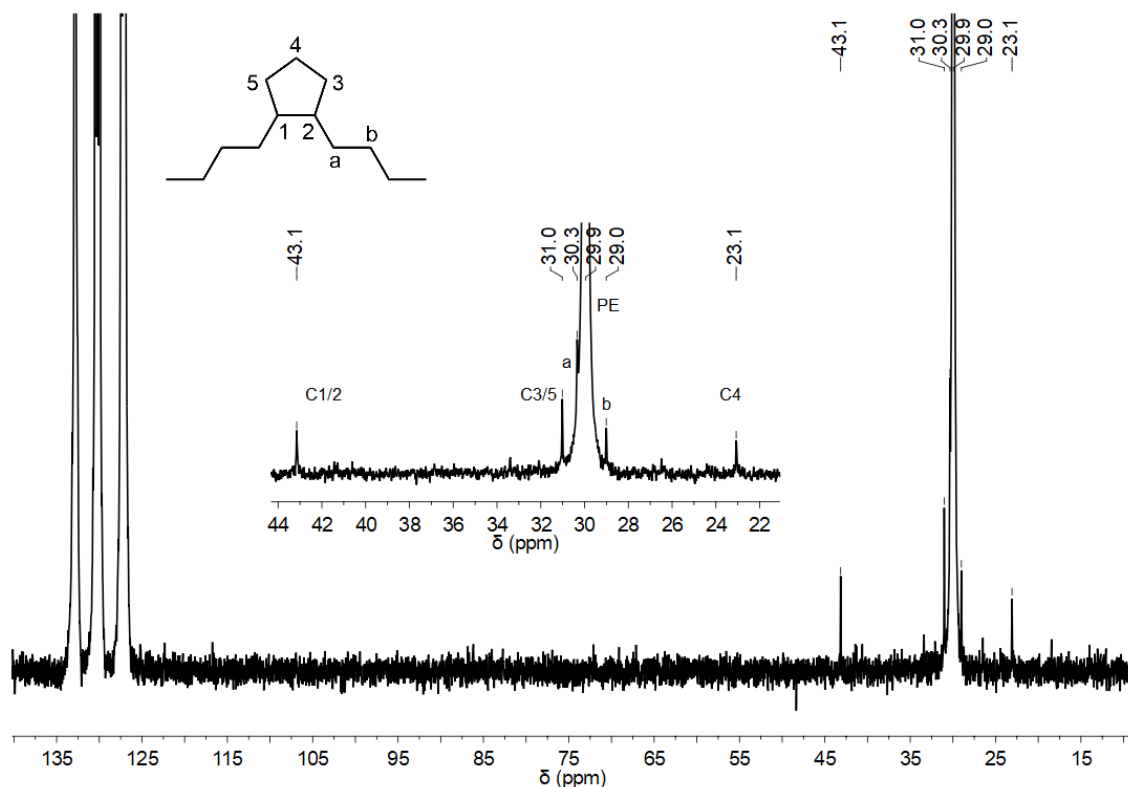
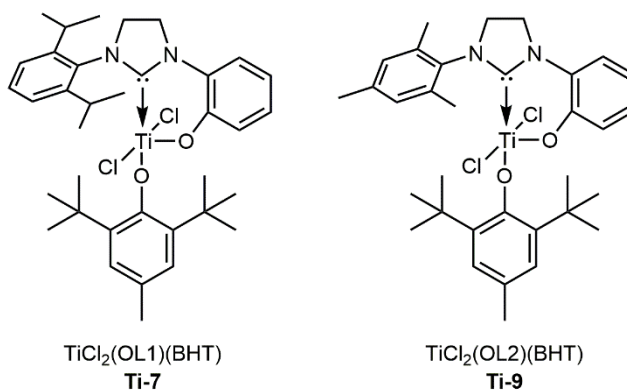


Abbildung 90: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-*co*-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von **Ti-7** mit MAO (1:2000:20000, 60 °C, 3 bar), in 1,2- $[\text{D}_4]$ Dichlorbenzol (löslicher Anteil).



Da von **Ti-7** keine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, wird zur Erklärung der unterschiedlichen Reaktivitäten beider Komplexe folgende Annahme getroffen. Prinzipiell ist der sterische Anspruch des Dipp-Substituenten im Vergleich zum Mesityl-Substituenten größer. Die daraus resultierende höhere Abschirmung des Metallzentrums durch den **OL1**-Liganden würde in erster Linie eine geringere katalytische Aktivität von **Ti-7** im Vergleich zu **Ti-9** vermuten lassen. Dies ist aber zunächst im Widerspruch zu den oben aufgeführten Ergebnissen. Die sterische Abstoßung der beiden anspruchsvollen Liganden **OL1** und BHT ist jedoch ein zusätzlicher Faktor, der in Betracht gezogen werden muss. Wie aus den Kristallstrukturen von **Ti-9** und **Ti-10** bereits bekannt, hat die sterische Abstoßung eine Verlängerung des Ti-C_{NHC} -

Bindungsabstandes zur Folge. Aufgrund der längeren Ti-C_{NHC}-Bindung beansprucht der **OL1**-Ligand durch ein kleineres % V_{bur} einen geringeren Anteil des Kugelvolumens. Das Metallzentrum wird dadurch zugänglicher, was sich in der höheren Aktivität des Katalysators äußert.

II.5.3.3 Homo- und Copolymerisation von E mit NBE mit Ti-10 und Ti-13

Die Homopolymerisation von E mit **Ti-10** wurde unter Verwendung von MAO als Cokatalysator bei 4 bar Ethylendruck und 60 °C durchgeführt. Wie die sterisch überladene Umgebung am Metallzentrum bereits vermuten ließ, konnte kein Homopolymer isoliert werden. Im nächsten Schritt wurde der Präkatalysator mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ *in situ* aktiviert und anschließend E zugeführt. Hierfür wurde der 500 mL-Büchi-Glasautoklavenreaktor sukzessiv mit Toluol, **Ti-10** (gelöst in Toluol) und Al^iBu_3 (gelöst in Toluol) gefüllt und das Gemisch fünf Minuten lang bei 30 °C gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe des Cokatalysators $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ (gelöst in Toluol). Der Reaktor wurde auf 60 °C erhitzt. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde Ethylen zur Reaktionsmischung eingeleitet. Nach einer Stunde wurde die Polymerisation durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Lineares Polyethylen mit einem Schmelzpunkt von $T_m = 138$ °C konnte durch die Reaktion von **Ti-10** / $[\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ / Al^iBu_3 (1:1:350) bei 60 °C und 4 bar Ethylendruck isoliert werden. Die Aktivität betrug jedoch nur $5 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ($M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Das ¹³C NMR Spektrum des hergestellten Polyethylens ist im Anhang in Abbildung 296 dargestellt. Bei der Copolymerisation von E mit NBE mit **Ti-10** konnten keine Copolymere isoliert werden.

Im Gegensatz dazu führte die Homopolymerisation von E mit **Ti-13** mit MAO als Cokatalysator bei 60 °C und 4 bar Ethylendruck zu linearem Polyethylen mit einem Schmelzpunkt von $T_m = 137$ °C und einem Molekulargewicht von $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Aktivität betrug $25 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Das ¹³C NMR Spektrum des hergestellten Polyethylens ist in Abbildung 297 zu sehen.

In der Copolymerisation von E mit NBE weist **Ti-13** eine Aktivität von $23 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ($M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) auf. Die Copolymerisation mit **Ti-13** / MAO bei 50 °C führt analog zu **Ti-9** zu Copolymeren ohne nachweisbare Mengen an ROMP-abgeleiteten Poly(NBE)-Spezies. In Abbildung 91 ist das ¹³C NMR Spektrum des hergestellten Copolymers Poly(E)-*co*-poly(NBE)_{VIP} mit 18.6 mol-% inkorporiertem NBE dargestellt.

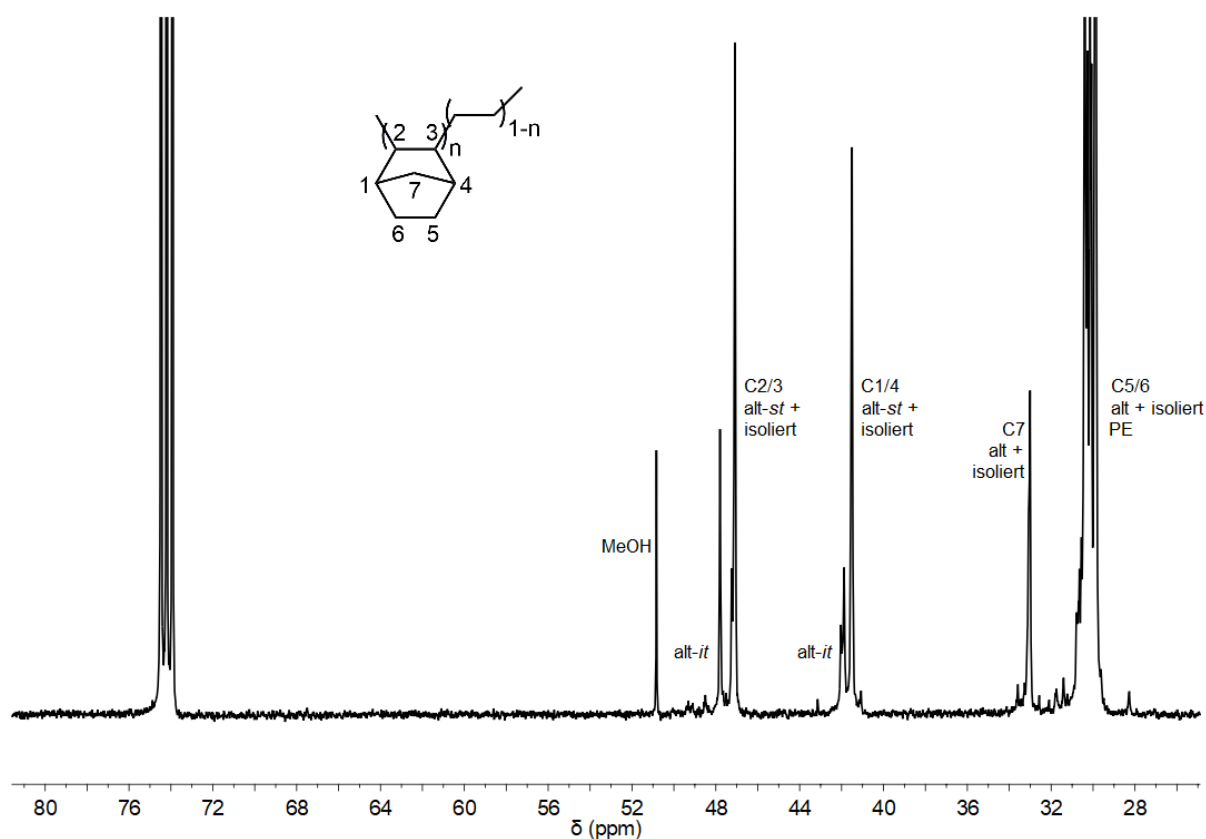
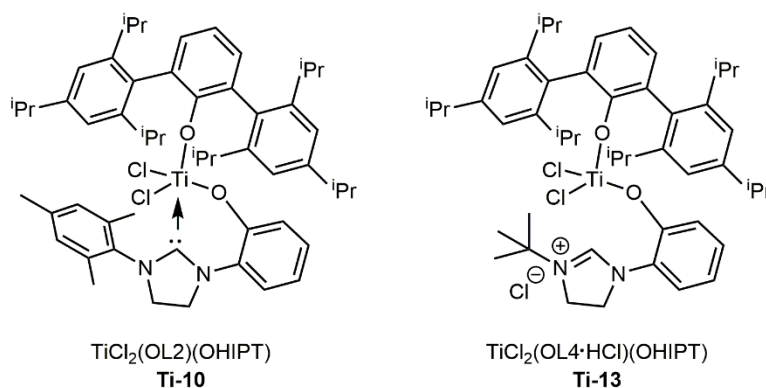


Abbildung 91: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-*co*-poly(NBE)_{VIIP}, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-13** mit MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).



Die Aktivität von **Ti-13** im Vergleich zu **Ti-10** kann analog der von **Ti-7** erklärt werden. In erster Linie ist der ^tButyl-Substituent sterisch anspruchsvoller als der Mesityl-Rest. Da der **OL4**-Ligand jedoch nicht über den NHC-Kohlenstoff an das Metallzentrum koordiniert, ist theoretisch der prozentuale Anteil dieses Liganden am Kugelvolumen deutlich geringer als vom **OL2**-Liganden. Dadurch wird das aktive Zentrum zugänglicher gemacht, was wiederum in einer höheren Aktivität des Katalysators resultiert.

II.6 Fazit

- Es konnten neun neuartige Ti-NHC-Komplexe mit bidentaten NHC-Liganden isoliert werden.
- Die Strukturen von **Ti-4**, **Ti-9** und **Ti-10** konnten mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig aufgeklärt werden.
- **Ti-13** weist eine unreguläre Struktur auf, da der sterisch anspruchsvolle ^tButyl-Ligand **L4OH·HBF₄** trotz Verwendung unterschiedlicher Basen nicht zweifach deprotoniert werden konnte.
- Die Komplexe **Ti-4**, **Ti-7**, **Ti-9**, **Ti-10** und **Ti-13** wurden in der Homo- und Copolymerisation von E mit NBE und CPE eingesetzt.
- Der gemischte TiCl₂(OL1)(Aryloxo)-Komplex **Ti-7** weist in der Homo- und Copolymerisation die beste Aktivität auf. Die Aktivitäten sind deutlich höher als diejenigen von bisherigen Gruppe IV-NHC-Komplexen mit bidentaten Liganden.^[160e]
- Die Molekulargewichte der hergestellten Homo- und Copolymere können nur mit $M_n > 6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ angegeben werden, da die M_n des löslichen Anteils der Polymere oberhalb des Kalibrierbereichs liegen (Abbildung 298, HT-GPC-Kalibrierungskurve mit (PS)-Standards (*Polymer Labs*) im Bereich von 162 – 6 035 000 g·mol⁻¹).
- Die hergestellten Polyethylene sind lineare Polyethylene hoher Dichte mit Schmelzpunkten im Bereich von $T_m = 134 – 137 \text{ °C}$.
- Die Copolymerisation von E mit CPE führte zu Polymeren mit inkorporiertem Anteil an CPE bis zu 5.1 mol-% für **Ti-9**.
- Die Copolymerisation von E mit NBE mit **Ti-4** / MAO und **Ti-9** / MAO lieferte Copolymere mit VIP-abgeleiteten Poly(NBE)-Einheiten. ROMP-abgeleitete Poly(NBE)-Einheiten konnten nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Aktivitäten der verschiedenen Ti-NHC-Katalysatoren in der Homo- und Copolymerisation von Ethylen mit Zyklopenten und Norbornen.

Katalysator	Homopolymerisation von Ethylen	Copolymerisation von Ethylen mit Zyklopenten	Copolymerisation von Ethylen mit Norbornen
Ti-4	25	180 (kein CPE inkorporiert)	25 (11.7 mol-% NBE)
Ti-7	190	210 (< 0.5 mol-% CPE)	n.b.
Ti-9	85	26 (5.1 mol-% CPE)	70 (13.6 mol-% NBE)
Ti-10	5	inaktiv	inaktiv
Ti-13	25	n.b.	23 (18.6 mol-% NBE)

Aktivitäten in $\text{kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Katalysator}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ n.b. = nicht bestimmt.

II.7 Alkinmetathese

II.7.1 Theoretische Grundlagen

Die in Kapitel I.3.2 bereits diskutierten Olefinmetathesereaktionen zählen hinsichtlich ihrer Vielfältigkeit und des breiten Anwendungsspektrums heutzutage zu den bedeutsamsten Reaktionen zur C-C-Bindungsknüpfung. Der bei der Olefinmetathese bereits erwähnte, formal ablaufende Austausch von Alkylidengruppen zwischen zwei Olefinen in Gegenwart eines Metallcarbenkomplexes läuft meist unter sehr milden Bedingungen ab.^[75b, 75c, 185] Die Entwicklung einer Vielzahl von wohldefinierten Katalysatoren auf Molybdän- und Wolfram-,^[70, 74, 186] sowie Rutheniumbasis^[75], die eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen, sowie das Verständnis des Reaktionsmechanismus,^[67, 187] haben diesen Fortschritt vor allem in der Naturstoffsynthese und Polymerchemie vorangetrieben.

Im Vergleich dazu ist die Alkinmetathese noch in einem relativ frühen Stadium der Entwicklung.^[188] Trotz der Relevanz und Allgegenwärtigkeit von C-C-Dreifachbindungen in der Naturstoffsynthese und den Materialwissenschaften sind die Methoden und Katalysatorsysteme zur Bildung von C-C-Dreifachbindungen deutlich seltener.^[189]

Die Forschung von *Penella et al.*^[190] legte Ende der 60er Jahre den Grundstein für die Alkinmetathese. Das heterogene System basierend auf WO_3 / Silika ist in der Lage bei Temperaturen zwischen 200 – 450 °C 2-Pentin zu 2-Butin und 3-Hexin umzusetzen. Neben den harschen Reaktionsbedingungen ist die dabei auftretende Polymerisation als konkurrierende Nebenreaktion jedoch ein limitierender Faktor. Ein homogenes, katalytisches System bestehend aus $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ und Resorcin wurde Anfang der 70er Jahre von *Mortreux* und *Blanchard*^[191] entwickelt. Entsprechend Abbildung 92 können hierbei disubstituierte Alkine in inerten Lösungsmitteln bei hohen Temperaturen umgesetzt werden. Aufgrund seiner Simplizität wurde das *Mortreux* System in den darauf folgenden Jahren intensiv untersucht und optimiert.^[192] Nichtsdestotrotz blieben die Nachteile der hohen Reaktionstemperaturen und der geringen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen bestehen.

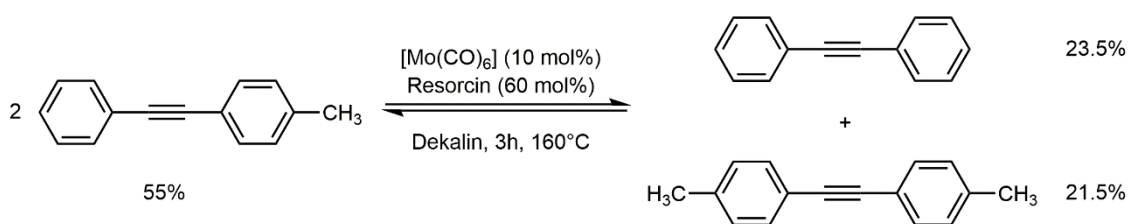


Abbildung 92: Erste homogene Alkinmetathesereaktion von disubstituierten Alkinen unter Verwendung von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ und Resorcin, nach *Mortreux et al.*

Die Struktur der *in situ* gebildeten, katalytisch aktiven Spezies, sowie der sich dadurch ergebende Reaktionsmechanismus, waren sowohl beim *Penella* als auch beim *Mortreux* System nicht bekannt. Erste Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus der Alkinmetathese lieferten 1975 *Katz et al.*^[193] durch die Anlehnung an den von *Chauvin* veröffentlichten Reaktionsmechanismus der Metathesereaktionen. Der *Katz* Mechanismus konnte durch die Isolierung und Charakterisierung eines Wolframazyklobutadienkomplexes von *Schrock et al.* experimentell bestätigt werden.^[194]

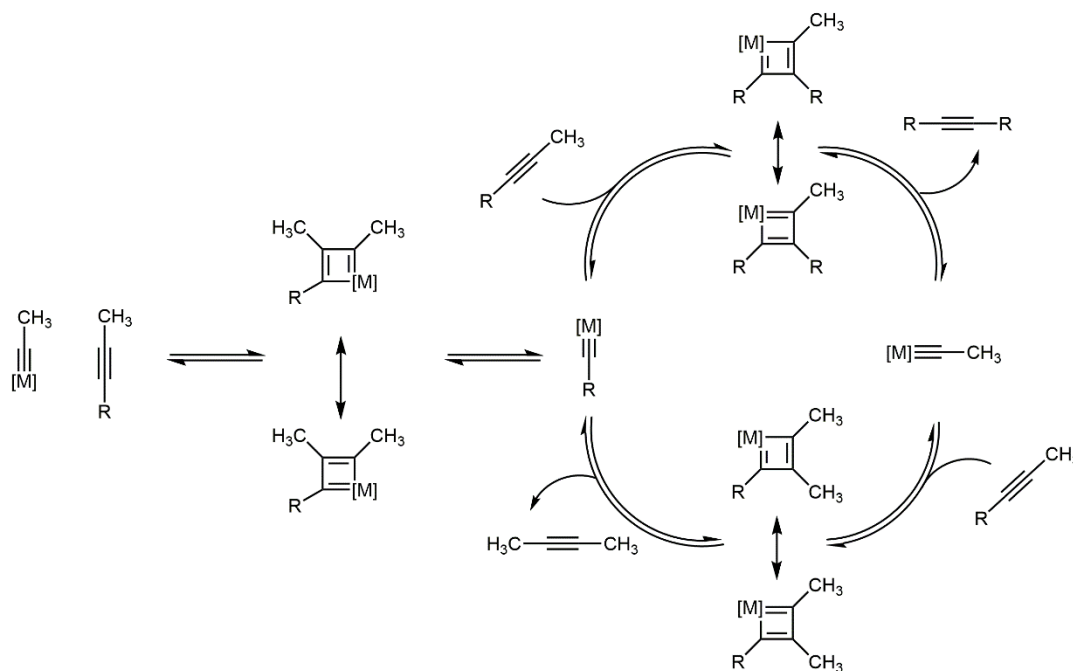


Abbildung 93: Reaktionsmechanismus der Alkinmetathese nach *Katz et al.*

II.7.2 Arten von Alkinmetathesereaktionen^[195]

Die vier klassischen Reaktionstypen der Olefinmetathese können ebenfalls auf die Alkinmetathese übertragen werden. Wie im folgenden Kapitel näher erläutert, zählen dazu die Alkin-kreuzmetathese (engl. Alkyne Cross Metathesis = ACM), die Alkinringschlussmetathese (engl. Ring Closing Alkyne Metathesis = RCAM), die ringöffnende Alkin Metathese Polymerisation (engl. Ring Opening Alkyne Metathesis Polymerization = ROAMP) und die azyklische Diin-Metathese Polymerisation (engl. Acyclic Diyne Metathesis Polymerization = ADIMET).

II.7.2.1 Die Alkin-kreuzmetathese (ACM)

Bei der Kreuzmetathese findet formal ein Austausch von Alkyldingruppen zwischen zwei unterschiedlichen, internen Alkinen in Gegenwart des Metallcarbinokomplexes statt. Werden zwei gleiche Alkine verwendet, wird von einer sogenannten Selbstmetathese oder Homodimerisierung gesprochen. Da Alkinmetathesereaktionen analog zu Olefinmetathesereaktionen alle- samt Gleichgewichtsreaktionen sind, kann bei der Verwendung von zwei unterschiedlichen,

nichtterminalen Alkinen ein Gleichgewicht zwischen zehn verschiedenen Spezies vorliegen. Dieses ist in Abbildung 94 veranschaulicht.

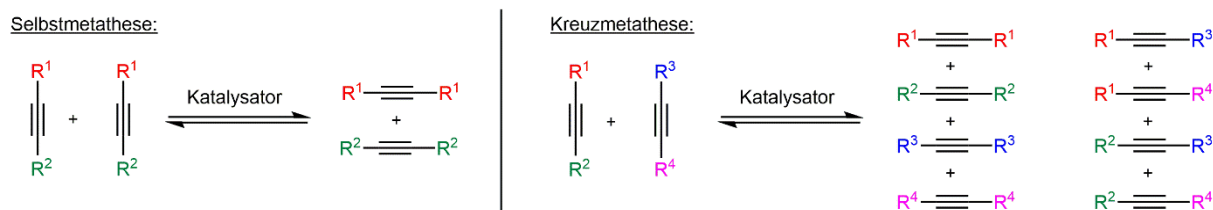


Abbildung 94: Schematische Darstellung der Selbstmetathese (links) und der Kreuzmetathese (rechts) von Alkinen.

Um eine effiziente Selbst- /Kreuzmetathese zu gewährleisten ist es notwendig das Gleichgewicht auf die Seite des gewünschten Produkts zu verschieben. Dies kann durch unterschiedliche Ansätze bewerkstelligt werden. Die rein statistische Produktverteilung kann durch die Verwendung von zwei Reaktionspartnern verhindert werden, die sich in ihren sterischen und elektronischen Aspekten voneinander unterscheiden.^[196] Beispielsweise gehen weder Propargylalkoholderivate noch elektronenarme Alkine eine Selbstmetathese ein. Mit regulären Alkinen gehen beide Substratarten ausschließlich eine Kreuzmetathese ein. Durch die Verwendung von Alkinen mit einer Methylgruppe oder einem Wasserstoffatom als Substituent werden als Nebenprodukte 2-Butin oder Ethin gebildet. Aufgrund des niedrigen Siedepunkts können diese durch verminderten Druck aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Eintretende Konzentrationsänderungen durch das Verdampfen des Lösungsmittels oder die mögliche Entfernung von leichtflüchtigen Substraten aus der Reaktionslösung sind bei diesem Ansatz nachteilig. Die Entfernung von 2-Butin aus dem Produktgemisch ist notwendig, da bestimmte Alkinmetathesekatalysatoren 2-Butin in einer unerwünschten Nebenreaktion polymerisieren.^[197] Hierfür entwickelten 2004 Moore *et al.* die sogenannte „precipitation-driven“-Methode.^[198] Das Ausfällen einer Komponente aus der Produktmischung stellt bei dieser Methode die Triebkraft dar. Durch die Verwendung von Benzoylbiphenyl-substituierten Monomeren entsteht während der Metathesereaktion ein schwerlösliches Diarylacetylen als Nebenprodukt. Moore *et al.* setzten dieses System erfolgreich für die Synthese von Ethinyl-verbrückten Makrozyklen und „permanent mechanisch verknüpften Arylenethinylen-Käfigen“^[199] ein. Trotz der hohen Produktivität erfordert dieser Ansatz maßgeschneiderte Ausgangsmaterialien und ist in Hinsicht auf die Atomökonomie ungünstig.^[200] Fürstner und Mitarbeiter etablierten die Verwendung von 5 Å Molekularsieb als eine effektive Methode zur Entfernung von 2-Butin aus dem Reaktionsgemisch.^[200] Da moderne Alkinmetathesekatalysatoren gegenüber Olefinen gänzlich unreaktiv sind, eröffnet sich die Möglichkeit die ACM in anspruchsvollen Naturstoffsynthesen anzuwenden.^[196b]

II.7.2.2 Die Alkinringschlussmetathese (RCAM)

Fürstner und Seidel setzten 1998 erstmals die Ringschlussmetathese von Diinen zur Synthese funktionalisierter Makrozyklen unter Verwendung des Wolframalkylidinkomplexes $[W(C^tBu)(OCMe_3)_3]$ ein.^[201] Die RCAM kann entsprechend Abbildung 95 als die intramolekulare Kreuzmetathese eines Substrats mit zwei Alkingruppen definiert werden.

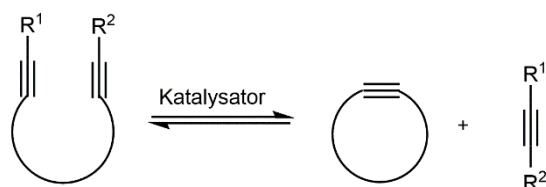


Abbildung 95: Allgemeine Reaktionsgleichung einer Ringschlussmetathese von Alkinen (RCAM).

Die Ringschlussmetathese von Diinen ermöglicht einen effizienten Zugang zu Carbo- und Heterozyklen jeglicher Ringgröße. Bei der Anwendung auf mittelgroße oder makrozyklische Systeme entstehen jedoch normalerweise Gemische der entsprechenden *E*- und *Z*-Isomere.^[75a, 202] Das Isomeren-Verhältnis im Produktgemisch ist schwer zu kontrollieren, da es sowohl substrat-, reaktionszeit- als auch katalysatorabhängig ist.^[196b] Die RCAM bietet im Gegensatz dazu die Möglichkeit der Postmodifikation. Die entstehenden Cycloalkine können durch nachfolgende Reaktionen zuverlässig in die entsprechenden *E*- oder *Z*-Isomere überführt werden. Makrozyklische Cycloalkene mit *Z*-konfigurierter Doppelbindung werden selektiv durch die Hydrierung am Lindlar-Katalysator synthetisiert.^[203] *E*-Olefine können durch die Ruthenium-katalysierte Hydrosilylierung mit anschließender Protodesilylierung unter Verwendung von Silberfluorid in THF / aq. MeOH gewonnen werden.^[204] Die beiden Reaktionswege sind in Abbildung 96 dargestellt.

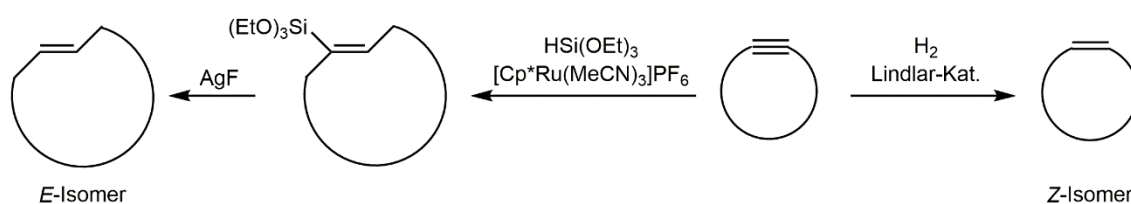


Abbildung 96: Synthese makrozyklischer Cycloalkene mit *E*- und *Z*-konfigurierten Doppelbindungen ausgehend vom Cycloalkin.

Anwendung findet die RCAM / Lindlar-Hydrierung beispielsweise in der Totalsynthese der Naturstoffe Epothilon A und Epothilon C, die in der Krebsforschung eine bedeutende Rolle einnehmen.^[205]

II.7.2.3 Alkinmetathesepolymerisationen^[206]

Die Ring öffnende Alkinmetathesepolymerisation (ROAMP) und die azyklische Diin-Metathese-Polymerisation (ADIMET) gehören zu den Polymerisationsmechanismen der Alkinmetathese und sind in Abbildung 97 dargestellt.

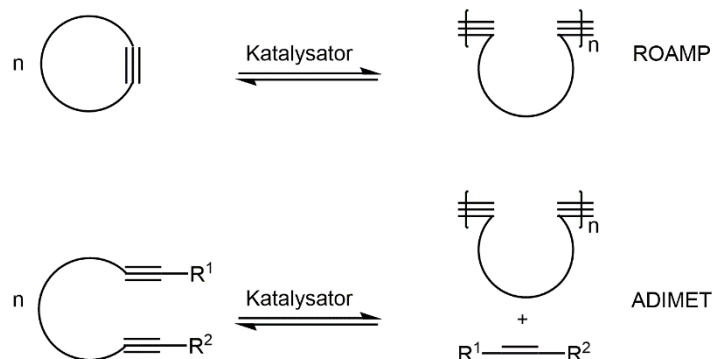


Abbildung 97: Polymerisationsmechanismen der Alkinmetathese.

Die Anwendung der ROAMP ist durch die limitierende Anzahl an geeigneten Alkinmetathesekatalysatoren und die beschränkte Anzahl an zyklischen Alkinsubstraten noch nicht weit entwickelt.^[206] Ein weiterer Grund hierfür sind die relativ geringen Anwendungsmöglichkeiten der resultierenden Polymerprodukte. Die erste Anwendung von Alkyldinkomplexen für die Polymerisation von Zykloalkinen geht auf *Schrock* und *Krouse* zurück.^[207] Die Polymere wiesen breite Molekulargewichtsverteilungen auf ($PDI > 4$), was eine nicht lebende Polymerisation nahelegt. Des Weiteren traten intra- und intermolekulare Nebenreaktionen (sogenanntes back-biting) auf. Intensive Untersuchungen zu Ring öffnenden Alkinmetathesepolymerisationen an Zykloalkin und an benzannelierten Zykloalkinen wurden unter anderem von *Tamm*,^[208] *Nuckolls*^[209] und *Fischer*^[210] durchgeführt. Beispiele hierfür sind in Abbildung 98 dargestellt.

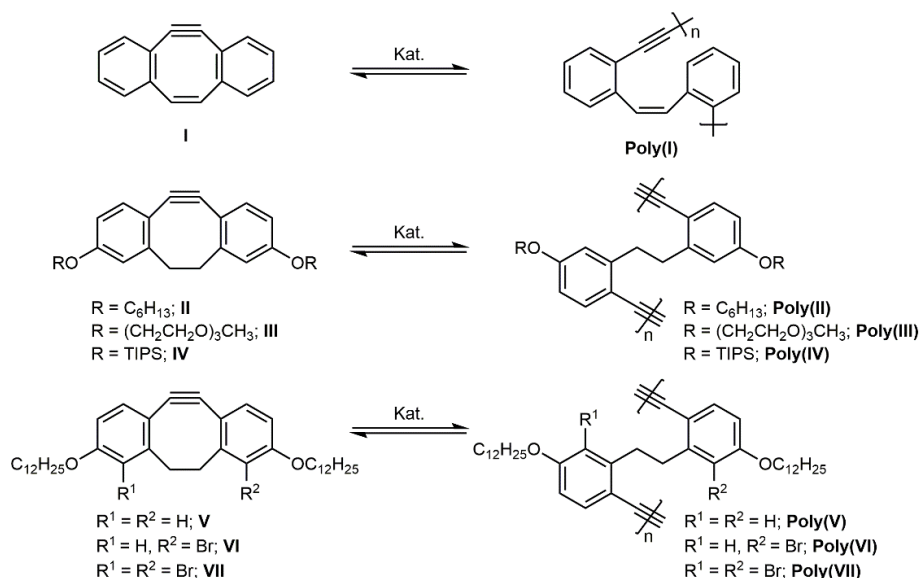


Abbildung 98: Beispiele für ROAMP-Reaktionen unter Verwendung von benzannelierten Zykloalkinen.

Die Polymere die mittels der ADIMET hergestellt werden sind von großer Bedeutung für die Materialwissenschaften. Durch ADIMET zugängliche Poly(arylenethynylene) (PAEs) weisen hervorragende optische und elektronische Eigenschaften auf und können unter anderem in OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) oder in organischen Halbleitern zum Einsatz kommen. Monomere die für die Herstellung von Poly(*p*-phenylen)ethynylenen (**VIII – IX**)^[211], Poly(carbazolylen)ethynylenen (**XIV – XVI**)^[212] und Poly(2,5-thienylen)ethynylen (**XVII**)^[213] verwendet werden sind in Abbildung 99 zusammengefasst.

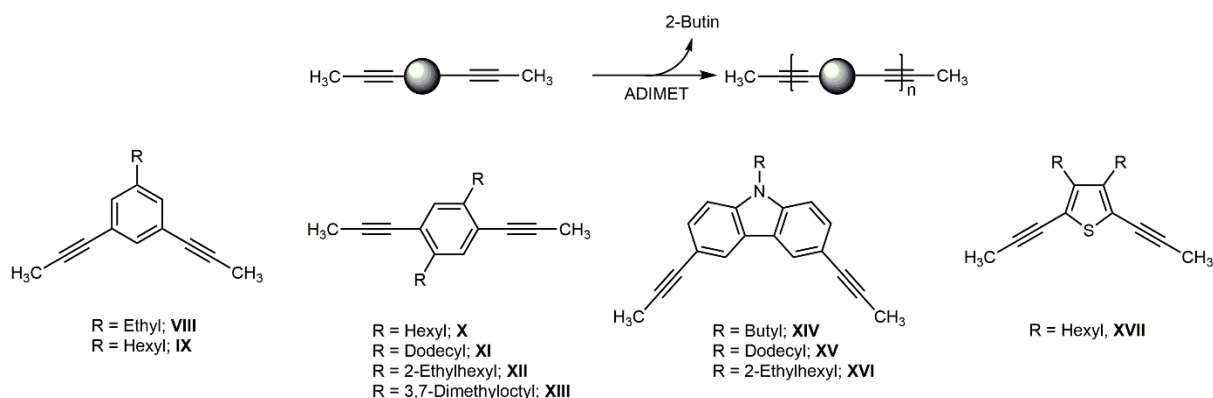


Abbildung 99: Beispielgleichung für ADIMET (oben) und Monomere die in der ADIMET verwendet werden (unten).

Obwohl bereits eine Vielzahl an aktiven, wohldefinierten Katalysatoren für die Alkinmetathese entwickelt wurden, diese eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen haben und lediglich milde Reaktionsbedingungen benötigen, sind diese weitgehend auf die Verwendung von internen Alkinen beschränkt $\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR}_2$ ($\text{R}_1 = \text{Alkyl, Aryl}; \text{R}_2 \neq \text{H}$).^[214] In der Regel werden Alkine mit $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ verwendet, da hier das bei der Reaktion entstehende 2-Butin mittels 5 Å Molekularsieb aus der Produktmischung entfernt werden kann. Die Verwendung von terminalen Alkinen führt zur Deaktivierung des Katalysators und damit zur Polymerisation des Substrats anstatt der gewünschten Metathesereaktion. Wie in Abbildung 100 zu sehen, hat eine Deprotonierung des gebildeten Metallazyklobutadienkomplex (MCB, **XIX**) in der Alkinmetathese die Ausbildung des „Deprotio-metallazyklobutadien“-Komplexes (**XX**) zur Folge. Dieser konnte unter anderem von *Schrock et al.* durch die Zugabe von Donormolekülen (Don) isoliert werden.^[215] Der daraus resultierende Carbenkomplex (**XXI**) ist für die Polymerisation des Substrats verantwortlich.

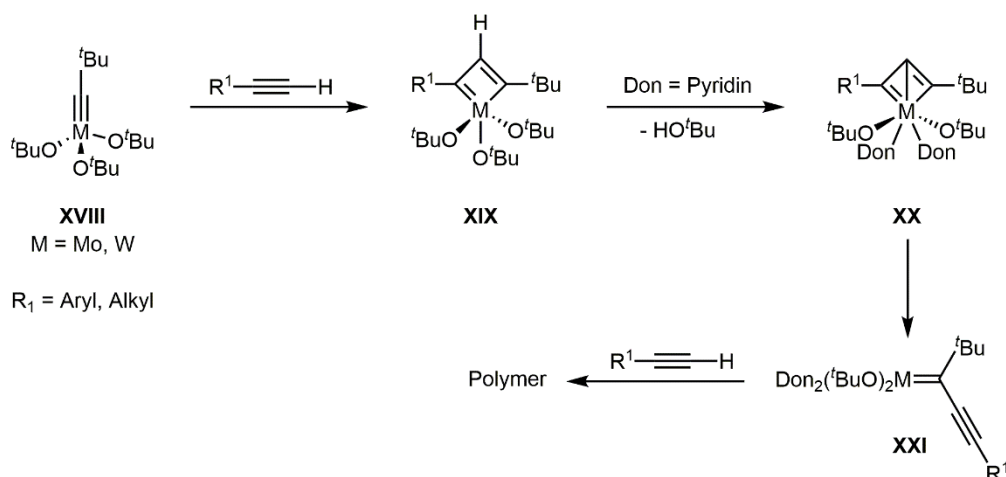


Abbildung 100: Deaktivierung des Alkylidinkomplexes durch Reaktion mit terminalen Alkinen und Polymerisation des Substrats.

Die kontrollierte, terminale Alkinmetathese ohne unerwünschte Polymerisation konnte von *Tamm* und Mitarbeitern unter Verwendung von $[\text{Mes}\equiv\text{Mo}\{\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_3\}]$ ($\text{Mes} = 1,3,5$ -Trimethylphenyl) mit einer Vielzahl an terminalen Alkinen durchgeführt werden.^[214] Aufgrund der hohen Aktivität des Katalysators verläuft die Metathesereaktion schneller ab als die Deaktivierung des Katalysators mittels der Deprotonierung des MCB. Zudem läuft die Deaktivierung aufgrund der geringen Basizität der fluorierten Alkoholatliganden langsamer ab. Da der Katalysator ohne koordinierende Lösungsmittel wie DME oder THF synthetisiert werden kann, ist die Ausbildung einer sehr aktiven, tetraedrisch koordinierten Spezies möglich. Die terminale Alkinmetathese unter Verwendung des *Tamm*-Systems muss in stark verdünnten Lösungen erfolgen, da dadurch sowohl die Polymerisation als auch die intermolekulare Deaktivierung unterdrückt werden.

II.7.3 Historische Entwicklung von Metallalkylidinverbindungen für Alkinmetathesereaktionen^[196b, 216]

II.7.3.1 Erste Schrock Katalysatorsysteme

Wie bereits erläutert, erfolgt die Ausbildung des Metallazyklobutadienkomplexes formal durch die Reaktion eines Alkins mit einer Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung. Allerdings wiesen die zu diesem Zeitpunkt bekannten Alkylidinkomplexe unter anderem von *Fischer*^[217] $(\text{X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR})$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) keinerlei katalytische Aktivität in der Alkinmetathese auf. Die Forschung der auf Tantal basierenden Alkylidenkomplexe stellt den entscheidenden Meilenstein in der Synthese wohldefinierter Molybdän- und Wolfram- Alkyliden- und Alkylidinkomplexe dar. *R. R. Schrock* isolierte 1974 das erste stabile Tantalalkyliden $\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3$.^[72] Im Vergleich zu den Fischer-Carbenen liegt das Tantalatom hier in der höchsten Oxidationsstufe (Ta^{V}) vor. Des Weiteren ist die positive Partialladung am Metallatom und nicht

am Alkylden C-Atom lokalisiert. Ein Jahr später konnte durch die Deprotonierung von Ta(CH-^tBu)(CH₂-^tBu)₃ der erste stabile, in hoher Oxidationsstufe vorliegende, Alkyldinkomplex [Li{MeN(CH₂CH₂)₂NMe}][Ta(C-^tBu)(CH₂-^tBu)₃] hergestellt werden.^[218] Alkyldinkomplexe der Form [^tBuCH₂)₃M≡C-^tBu] (M = W, Mo) wurden 1978^[219] durch die Reaktion von WCl₆ bzw. MoCl₅ mit Neopentyllithium isoliert. Die Ausbeuten waren jedoch sehr gering (25 % für M = W und 15 % für M = Mo). Durch Optimierung der Syntheseroute und die entsprechende Verwendung von WCl₃(OMe)₃^[220] und MoO₂Cl₂^[221] als Ausgangsverbindungen für die Synthese von **W-1** und **Mo-1** konnten die Ausbeuten auf bis zu 60 % (für M = W) bzw. 35 % (für M = Mo) erhöht werden.

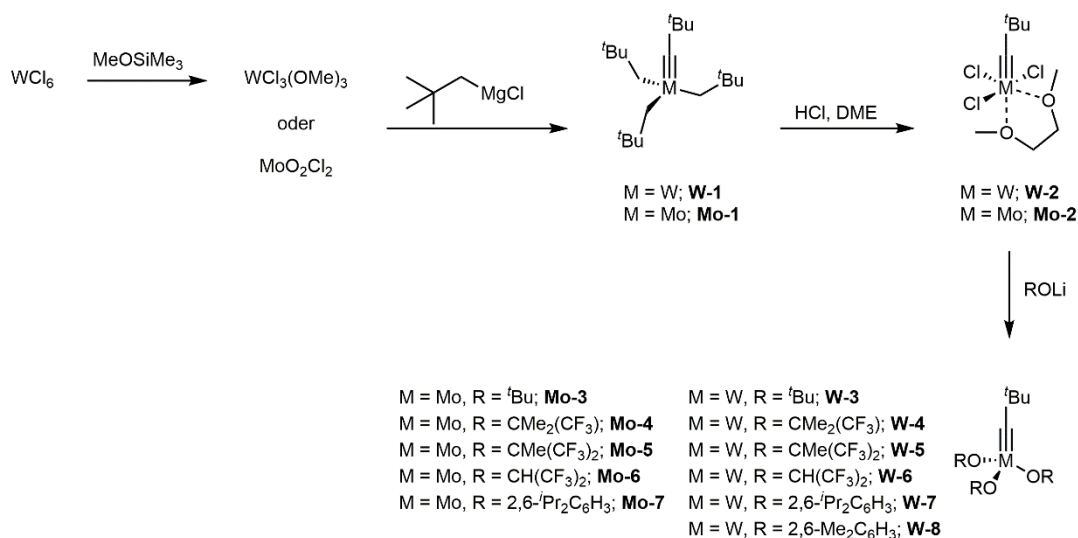


Abbildung 101: Syntheseroute der ersten, wohldefinierten Wolfram- und Molybdänkatalysatoren für die Alkinmetathese von Schrock *et al.*

Die Neopentylidinkomplexe **W-1** und **Mo-1** wiesen ebenfalls keine Aktivität in der Selbstmetathese von internen Alkinen auf. Die Umsetzung der Komplexe mit HCl und DME (1,2-Dimethoxyethan) lieferte die Trichlorokomplexe **W-2**^[220] und **Mo-2**.^[222] Der erste, wohldefinierte Katalysator, der in der Selbstmetathese von internen Alkinen aktiv ist, wurde durch die Umsetzung von [^tBuC≡WCl₃(dme)] **W-2** mit drei Äquivalenten Lithium-^tButanolat erhalten.^[220] Bei Raumtemperatur ist **W-3** unter anderem in der Lage 3-Heptin zu 3-Hexin und 4-Oktin umzusetzen.^[194] Wie in Abbildung 101 zu sehen ist, konnten ausgehend von dem Trichlorokomplex **W-2** eine Vielzahl an Verbindungen mit der allgemeinen Formel W(C-^tBu)X₃(dme)^[223] hergestellt werden. Dabei wurden sowohl fluorierte, sterisch anspruchsvolle Alkoholate als auch Phenolate als Liganden variiert, um die Lewis-Acidität des Metallzentrums und somit die Reaktivität des entsprechenden Katalysators zu optimieren. Dabei konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen den anionischen Liganden und der katalytischen Aktivität aufgezeigt werden. Die Elektrophilie am Metallzentrum wird durch elektronenziehende Liganden erhöht, wodurch die Koordination von Substraten erleichtert wird. Die Wolfram-

alkylidinkomplexe mit fluorierten Alkoholatliganden **W-4 - W-6** weisen vergleichbare Reaktivitäten in der Alkinmetathese auf wie **W-3**. Jedoch kommt es bei dem sterisch weniger anspruchsvollen Hexafluoroisopropanolatliganden $\text{O-CH}(\text{CF}_3)_2$ durch konkurrierende, assoziative Reaktionswege zur Anlagerung von weiteren Substraten an das Metallazyklobutadien. Die daraus resultierende Ringvergrößerung hat die Ausbildung eines Metallazyklohexatrien-Intermediats zur Folge. Weitere Insertionsschritte können alternativ folgen und dann gegebenenfalls zur Polymerisation des Substrats führen. Des Weiteren wurde die Notwendigkeit der sterisch anspruchsvollen Gruppen verdeutlicht. Mit Hilfe dieser wird die monomere Struktur des Katalysators aufrechterhalten, wodurch eine Dimerisierung des Katalysators über Sauerstoffbrücken verhindert werden kann. Alkinmetatheseaktive, analoge Molybdänverbindungen^[223b] konnten ebenfalls isoliert werden (Abbildung 101, **Mo-3 – Mo-7**). Die Weiterentwicklung und Optimierung der Molybdänalkylidine ist durch geringe Ausbeuten stark limitiert.

II.7.3.2 Cummins-Fürstner-Moore System^[224]

Mitte der 90er Jahre erforschte *Cummins*^[225] Molybdäntriamidokomplexe der allgemeinen Form $[\text{Mo}\{\text{NR}(\text{Ar})\}_3]$, die in der Lage sind die N-N-Dreifachbindung im Distickstoffmolekül zu spalten. Inspiriert durch diese Arbeiten entwickelten *Fürstner et al.* Ende der 90er Jahre ein neues Katalysatorsystem für die Alkinmetathese. Entsprechend Abbildung 102 kann **Mo-8** *in situ* mit Dichlormethan aktiviert werden, was zur Ausbildung des Methyldinkomplexes **Mo-9** und des Chlorokomplexes **Mo-10** führt. Durch zahlreiche Untersuchungen konnte überraschenderweise der Chlorokomplex **Mo-10** als die aktive Spezies identifiziert werden, während **Mo-9** nur einen Metathesezyklus durchläuft. Bis *dato* ist der exakte Reaktionsmechanismus, in dem **Mo-10** in eine entsprechende Alkylidinspezies umgewandelt wird, unklar. Aufgrund der hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen konnten *Fürstner et al.* mit diesem System unter anderem die Synthese makrozyklischer Alkine unterschiedlicher Ringgrößen durch die Ring schließende Alkinmetathese anspruchsvoller Substrate bewerkstelligen. Der Umgang mit **Mo-8** erfordert jedoch streng inerte Bedingungen unter einer Argonatmosphäre.

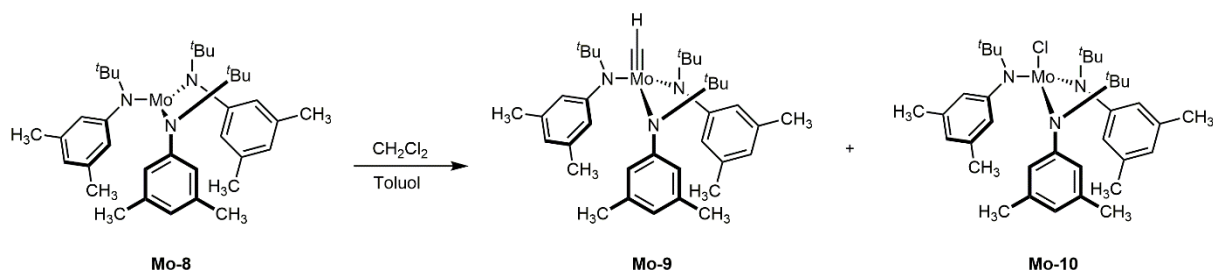


Abbildung 102: Aktivierung des Molybdäntriamidokomplexes **Mo-8** mit Dichlormethan und die Ausbildung der Komplexe **Mo-9** und **Mo-10** nach *Fürstner et al.*

Durch die Entwicklung der „Reductive Recycle“-Strategie^[197, 226] von *Moore et al.* konnten sehr aktive Trialkoxymolybdän(VI)alkylidin-Komplexe ohne jegliche Nebenprodukte synthetisiert werden. Wie in Abbildung 103 dargestellt, wird der Chlorokomplex **Mo-10** durch Magnesium als Reduktionsmittel in die Ausgangsverbindung **Mo-8** überführt. Der Alkylidinkomplex bleibt unverändert. Durch die somit stetige Entfernung von **Mo-10** aus dem Produktgemisch wird der Alkylidinkomplex (**Mo-9 – Mo-12**) angereichert. Dieser kann durch simple Alkohololyse^[227] im nächsten Schritt in den aktiven Katalysator (**Mo-13 – Mo-15**) umgewandelt werden.

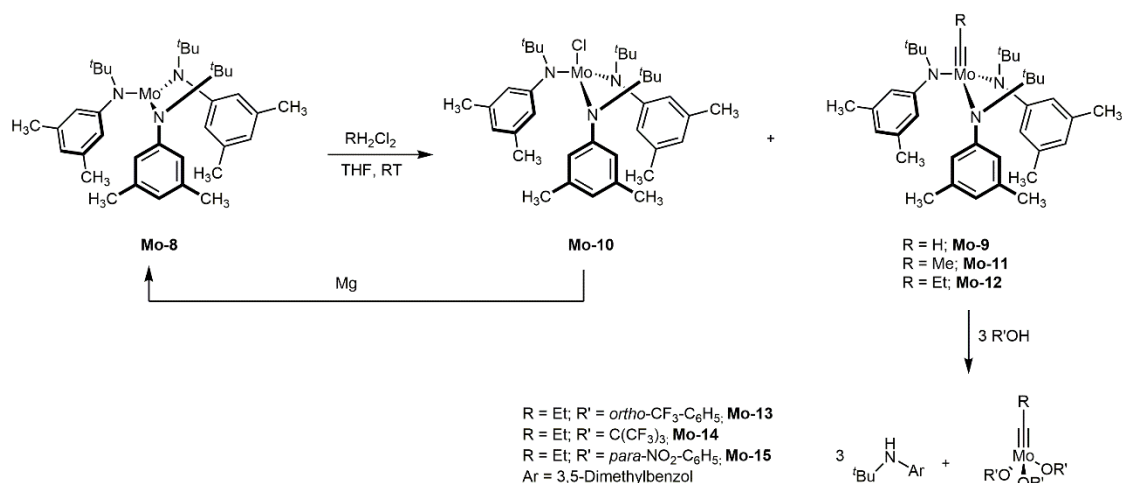


Abbildung 103: „Reductive Recycle“-Strategie nach J. S. Moore.

II.7.3.3 Molybdänitrid- und Alkylidinkomplexe mit Silanolaten und anderen Alkoholaten^[196b]

Johnson et al. erforschten 2006 neue Ansätze zur Synthese von Molybdänalkylidinkomplexen.^[228] Die Alkinmetathese erfordert C-C-Dreifachbindungen im Molekül, die teilweise schwierig zu synthetisieren sind. Daher ist ein alternatives Verfahren zur Synthese von Alkinen, bei dem leichter zugängliche Präkursoren verwendet werden könnten, erwünscht. Da die Nitrileinheit im Vergleich zu einer Alkineinheit vergleichsweise unkompliziert in ein Molekül eingebaut werden kann,^[229] besitzt die Umwandlung einer Nitril- in eine Alkinfunktion großes Potential zur vereinfachten Herstellung anspruchsvoller Alkylidinkomplexe. *Schrock* und Mitarbeiter^[230] konnten den Alkylidinkomplex $\text{RC}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ durch Reaktion mit PhCN in den Molybdänitridokomplex $\text{N}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ umwandeln. *Johnson et al.* gelang die Umkehrreaktion durch die Umsetzung des Nitridokomplexes $[\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_3]$ mit 3-Hexin zu dem Alkylidinkomplex $[\text{Et}\equiv\text{Mo}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_3]$. Allerdings war diese Umsetzung irreversibel. Verglichen mit der Elektronendichte in Metallalkylidinkomplexen ist die Elektronendichte innerhalb eines Nitridkomplexes am Metallzentrum niedriger. Dies resultiert aus der höheren Elektronegativität des Stickstoffs und der dadurch stärker polarisierten M=N-Bindung. Durch die Verwendung von schwach donierenden Alkoholatliganden wird der Nitridkomplex relativ zum Alkylidinkomplex destabilisiert und das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Spezies zum

weniger polarisierten Metallalkylidin verschoben. Basierend auf diesen Erkenntnissen führten Fürstner *et al.* Triphenylsilanolate als geeignete Liganden für die Synthese von Metallkomplexen ein. Diese sind in der Lage zunächst eine Nitril / Alkin-Kreuzmetathese (NACM) und anschließend eine Alkin-Kreuzmetathese (ACM) einzugehen. Wie aus Abbildung 104 ersichtlich, können somit auf katalytische Weise Alkine, ausgehend von Nitrilen und sogenannten „Opferalkinen“, hergestellt werden. Das unsymmetrische Alkin $\text{ArC}\equiv\text{CEt}$ **6** reagiert rasch zum symmetrischen Alkin **8** weiter, da der gebildete Alkylidinkomplex **4** bevorzugt die Alkin-Kreuzmetathese statt der Nitril / Alkin-Kreuzmetathese eingeht.

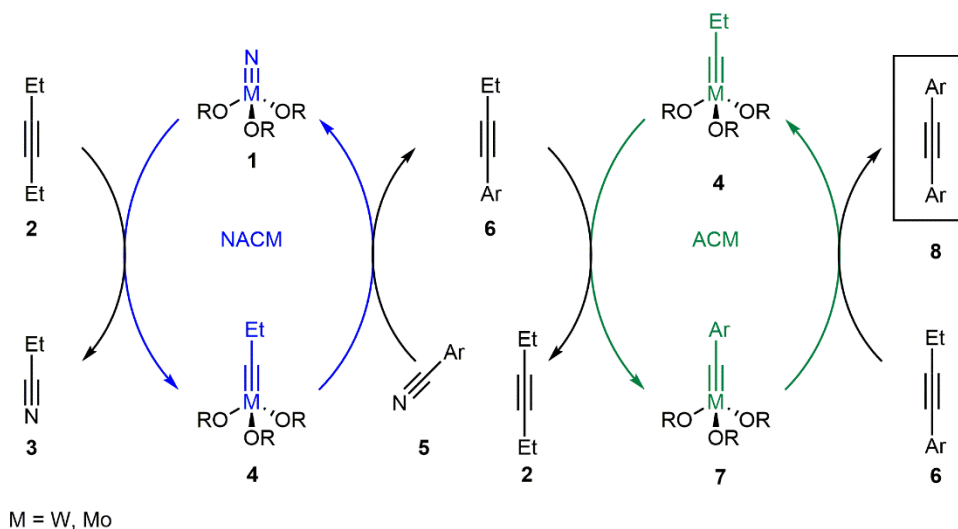


Abbildung 104: Schematischer Ablauf der Nitril / Alkin-Kreuzmetathese (NACM) (blau) und anschließender Alkin-Kreuzmetathese (ACM) basierend auf der reversiblen Umwandlung zwischen Metallnitridkomplex (**1**) und Metallalkylidinkomplex (**4**).

Die Substrataufnahme und Bildung des Metallazyklobutadienkomplexes durch [2+2]-Zykloaddition wird durch eine hohe Lewis-Acidität begünstigt. Im Gegensatz dazu wird die [2+2]-Zykloreversion durch eine niedrigere Lewis-Acidität und hohe Elektronendichte begünstigt, wodurch es zur leichteren Produktabgabe kommt. Um die Balance zwischen diesen beiden Kriterien optimal einzustellen eignen sich Silanolatliganden. Deren $p_{\pi} \rightarrow d$ -Donoreigenschaft ist winkelabhängig. Bei einer linearen Anordnung erfolgt eine effektive Überlappung der Sauerstofforbitale mit den Metallorbitalen, wodurch die Lewis-Acidität am Metallzentrum erniedrigt wird. Dadurch wird die Produktabgabe erleichtert. Bei einer gewinkelten Anordnung wird die $p_{\pi} \rightarrow d$ -Donoreigenschaft reduziert, da die effektive Überlappung verhindert wird. Dies führt zu einer Erhöhung der Lewis-Acidität und erleichterten Substrataufnahme (Abbildung 105). Durch die Annahme der stetigen ineinander Überführung der gewinkelte in die lineare Struktur und *vice versa* durch thermische Bewegung, könnten sich die Silanolatliganden den elektronischen Anforderungen während eines Katalysezyklus anpassen. ^[196b, 231]

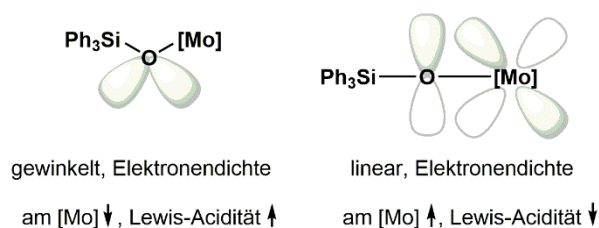


Abbildung 105: Winkelabhängige $p\pi \rightarrow d$ -Donoreigenschaft von Triphenylsilanolatliganden in Molybdänalkylidinkomplexen.^[196b]

Als Alternative zur sehr teuren und aufwendigen Azid-Zersetzungssynthese^[228c] für die Herstellung von Metallnitridkomplexen mit fluorierten Alkoholaten entwickelte *Fürstner*^[232] beruhend auf der Synthese von *Chiu et al.*^[233] eine neue Methode. Auf diese Weise kann der in Abbildung 106 dargestellte Komplex **Mo-16** im Multigrammmaßstab sicher und kostengünstig ausgehend von Na_2MoO_4 hergestellt werden. **Mo-16** ist nicht metatheseaktiv, wodurch eine anschließende Alkoholyle mit Triphenylsilanol zu $[(\text{Ph}_3\text{SiO})_3\text{Mo}\equiv\text{N}]$ **Mo-17** erfolgt.

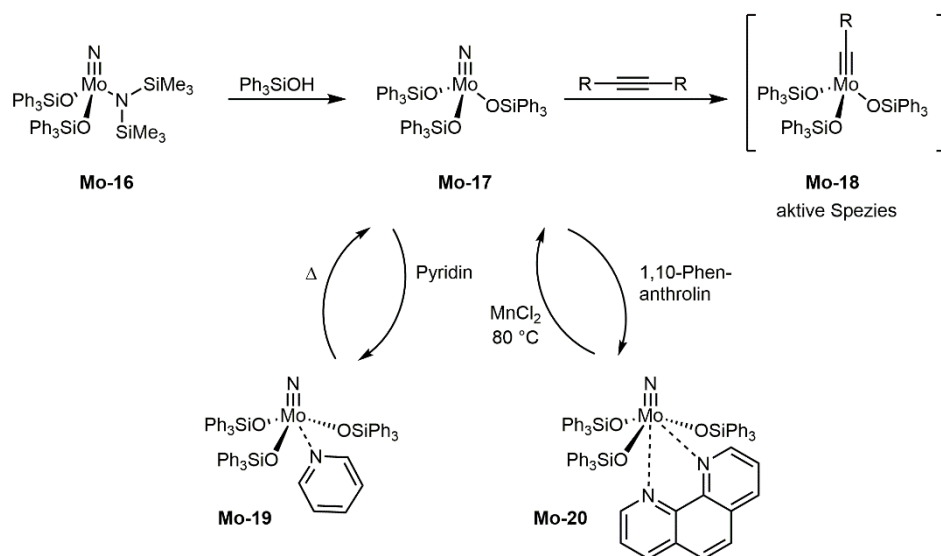


Abbildung 106: Synthese luft- und feuchtigkeitsstabiler Tris-(triphenylsilanolat)-Molybdännitridkomplexe.

Mo-17 kann entsprechend Abbildung 106 durch die Komplexierung mit Pyridin (**Mo-19**) oder 1,10-Phenanthrolin (**Mo-20**) gegen Luft und Feuchtigkeit stabilisiert werden. Die geschützten Komplexe können entweder durch Temperaturzufuhr (für **Mo-19**, 80 °C in Toluol) oder durch die Verwendung von Lewis-Säuren (für **Mo-20** beispielsweise mit MnCl_2 , da kostengünstig und leicht verfügbar) aktiviert werden. Die katalytische Aktivität der Komplexe wurde sowohl in der Alkinkreuzmetathese (ACM) als auch in der Ring schließenden Alkinmetathese (RCAM) mit einer Vielzahl an funktionellen Substraten untersucht. Trotz zufriedenstellender Ausbeuten werden dennoch hohe Reaktionstemperaturen ($T > 80\text{ }^\circ\text{C}$) und hohe Katalysatorladungen (bis zu 20 %) benötigt. NMR- und MS-Untersuchungen der **Mo-17** / Alkin-Reaktionen lieferten einen bedeutsamen Hinweis für die weitere Katalysatorentwicklung von *Fürstner et al.* Bei der Umsetzung

des Metallnitrid **Mo-17** mit einem Alkinsubstrat werden überraschenderweise nur sehr kleine Mengen des Metallnitrids in die aktive Spezies **Mo-18** umgewandelt. Kombiniert mit den dennoch hohen Ausbeuten in Alkinmetathesereaktionen hätte dies die Erkenntnis zu Folge, dass Molybdänalkylidinkomplexe mit Triphenylsilanolatliganden sehr aktive Katalysatoren darstellen. Infolgedessen wurden anhand der „Low-Oxidation-State“-Route von *Mayr*^[234] eine Vielzahl sehr metatheseaktiver *at*-Molybdänalkylidinkomplexe hergestellt. Analog zu den Metallnitriden können diese mit Stickstoff-Donorliganden wie 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin gegen Luft und Feuchtigkeit stabilisiert werden.^[200, 231] Die Aktivierung der Komplexe kann entweder vor der Katalyse oder *in situ* mit $MnCl_2$ oder $ZnCl_2$ erfolgen. Entsprechend Abbildung 107 liegen die *at*-Komplexe **Mo-23** und **Mo-24** in Lösung zu kleinen Teilen im Gleichgewicht mit den neutralen Spezies **Mo-27** und **Mo-28**. Diese werden als die aktiven Spezies in der Alkinmetathese angesehen. **Mo-28** kann als eine der wenigen neutralen Spezies isoliert werden. Da keinerlei vorherige Aktivierung und Ligandenaustausch notwendig ist, gilt **Mo-28** als einer der bisher aktivsten und selektivsten Katalysatoren für die Alkinmetathese.^[231] Vor allem die Fähigkeit von **Mo-28** Kreuzmetathesereaktionen mit terminalen aliphatischen und aromatischen Alkinen zu katalysieren ist bemerkenswert.^[235]

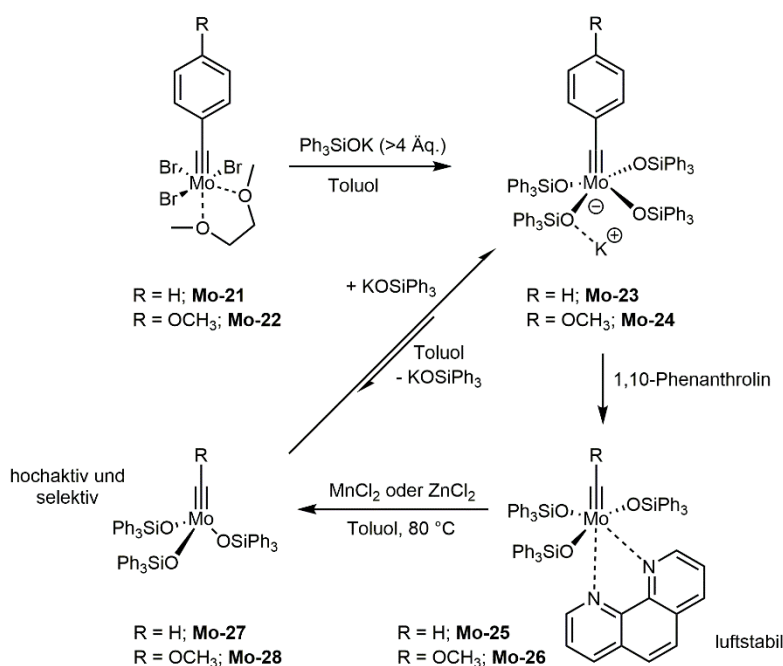


Abbildung 107: Synthese von Molybdänbenzylidinkomplexen mit Triphenylsilanolatliganden.

II.7.3.4 Wolfram- und Molybdänverbindungen mit Imidazolium-2-iminatoliganden^[236]

2007 berichteten *Tamm et al.* von der Verwendung von Imidazolium-2-iminatoliganden, die hervorragende Liganden für die Synthese von Alkinmetathesekatalysatoren darstellen. Das Katalysatordesign wurde durch die strukturelle Analogie zu hochaktiven und wohldefinierten Schrock-Imidoalkylidenkomplexen (**I**) inspiriert, die in Abbildung 108 (links) dargestellt ist.

Imidazolium-2-iminatoliganden können durch zwei mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden – die Iminatogrenzstruktur (Abbildung 108 rechts, **IIIA**) und die ylidische Grenzstruktur (Abbildung 108 rechts, **IIIB**). Die in **IIIB** dargestellte, positive Ladung kann innerhalb des Imidazoliumrings gut stabilisiert werden. Durch die hohe Basizität^[237] und die ausgezeichnete Donorfähigkeit eignen sich Imidazolium-2-iminato-Verbindungen als ideale Liganden für frühe Übergangsmetalle.^[238] Imidazolium-2-iminato-Verbindungen sind $2\sigma,4\pi$ -Donoren, wodurch diese als monodentate Analoga zu monoanionischen Zyklopentadienylderivaten ($C_5R_5^-$) angesehen werden können.

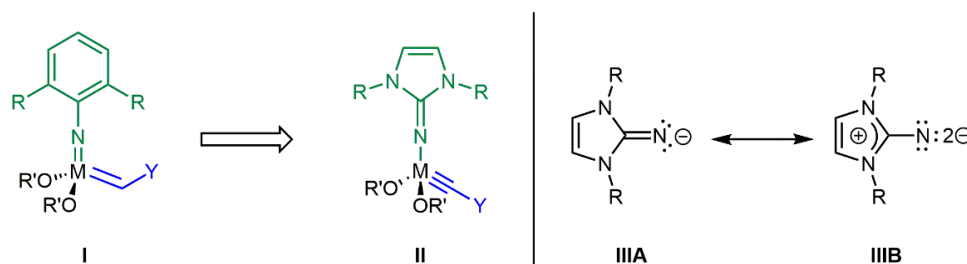


Abbildung 108: Katalysatordesignprinzip für die Alkinmetathese nach *Tamm et al.* (links); die mesomeren Grenzstrukturen von Imidazolium-2-iminatoliganden (rechts).

Die Substitution des dianionischen Arylimidoliganden im Alkylidenkomplex **I** durch den monoanionischen Imidazolium-2-iminatoliganden ermöglicht die Einführung einer Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung anstelle der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung, da erstere formal als dreifach negativ geladen angesehen werden kann. Das elektronische und strukturelle Umfeld am Metall von Komplex **II** bleibt dem von Komplex **I** ähnlich, wodurch die neuen Alkylidinkomplexe ebenso eine hohe Aktivität in Metathesereaktionen aufweisen sollten. Die Reaktivität der Alkylidinkomplexe wird des Weiteren durch die Kombination von Imidazolium-2-iminatoliganden als Donorliganden mit fluorierten Alkoholaten als elektronenziehende Liganden (Push-Pull-System)^[216a] optimiert. Dadurch kann ein Gleichgewicht zwischen Stabilität und Reaktivität vom Komplex eingestellt werden. Die Synthese von Imidazolium-2-iminen erfolgt ausgehend von *N*-heterozyklischen Carbenen in zwei Schritten. Zunächst wird der entsprechende NHC mit Trimethylsilylazid (TMS-Azid) in kochendem Toluol umgesetzt und das 2-Trimethylsilyliminoimidazolin gebildet. Durch anschließende Desilylierung mit Methanol wird das freie 2-Iminoimidazolin gewonnen.^[237] Durch Deprotonierung mit Alkylolithium wird Lithium-Imidazolin-2-imid gebildet, welches mit $[RC\equiv M\{OCMe(CF_3)_2\}_3(dme)]$ zum gewünschten Alkylidinkomplex umgesetzt werden kann. Der erste, auf diese Weise, von *Tamm et al.* synthetisierte Imidazolium-2-iminato-Wolframalkylidinkomplex ist der in Abbildung 109 dargestellte Komplex **W-9**. Die herausragende katalytische Aktivität von **W-9** wurde unter anderem in der Selbstmetathese von 1-Phenyl-1-propin und der ACM des sterisch anspruchsvollen 1-(2-Methylphenyl)-1-propin bestätigt. Ebenso ist **W-9** in der RCAM zur Synthese zyklischer Ether einsetz-

bar. Im Vergleich zu **W-9** ist der Komplex **W-11** mit 2,6-Diisopropylphenylresten statt ^tBu-Resten am Imidazol-2-iminatoliganden unreaktiver.^[239] Für die Synthese des Neopentylidinkomplexes **W-9** wird der Katalysatorpräkursor entsprechend Abbildung 101 mittels der „High-Oxidation-State“-Route ausgehend von WCl₆ über drei Stufen hergestellt und anschließend mit (Im-^tBuN)Li umgesetzt. Diese Route ist im Hinblick auf die Synthese großer Mengen des Alkylidinpräkursors jedoch unzureichend.^[240] Tamm *et al.* optimierten die „Low-Oxidation-State“-Route von Mayr^[234] und bewerkstelligten somit die Synthese von Benzylidin-Komplexen **W-10** und **Mo-29**. Da der ursprüngliche Alkylidinrest im ersten Schritt des Katalysezyklus abgespalten wird, sollten Benzylidinkomplexe eine ähnliche katalytische Aktivität wie die Neopentylidinanaloga aufweisen. Die Komplexe **W-10** und **Mo-29** erwiesen sich als hoch aktive Katalysatoren in der ACM mit benzylichen ester- und etherfunktionalisierten Alkinen. Nach nur einer Stunde Reaktionszeit konnte dabei ein fast vollständiger Umsatz erreicht werden. Ebenso bewerkstelligten **W-10** und **Mo-29** die RCAM zur Darstellung von Zyklophanen aus 1,3-Bis(3-pentinyloxymethyl)benzolen und Bis(3-pentynyl)phthalaten. Dabei ist **W-10** gegenüber **Mo-29** in der RCAM aktiver (86 % Ausbeute *versus* 47 % in RCAM von 1,3-Bis(3-pentinyloxymethyl)benzolen).^[240] Des Weiteren konnten **W-9** und **W-10** in der ringöffnenden Alkinmetathesepolymerisation von Zyklooctin eingesetzt werden und Polymere mit relativ niedrigen PDIs (<2.3) in guten Ausbeuten isoliert werden.^[208] Die katalytische Aktivität des Imidazolidin-2-iminato-Wolframbenzylidinkomplexes (**W-12**) und vor allem des Imidazol-2-iminato-Wolfram-benzylidinkomplexes (**W-13**) nimmt im Vergleich zu **W-9** deutlich ab.^[241] Die 2,4,6-Trimethyl-benzylidinkomplexe **W-14** und **Mo-30** wurden von Tamm *et al.* 2011 publiziert. Zwar sind diese Komplexe stabiler und dadurch sogar an Luft für ca. drei Stunden aktiv, jedoch ist mit dem großen sterischen Anspruch der Alkylidineinheit die Initiierung deutlich verlangsamt. Durch Temperaturzufuhr (60 °C) kann die Aktivität erhöht werden.^[242]

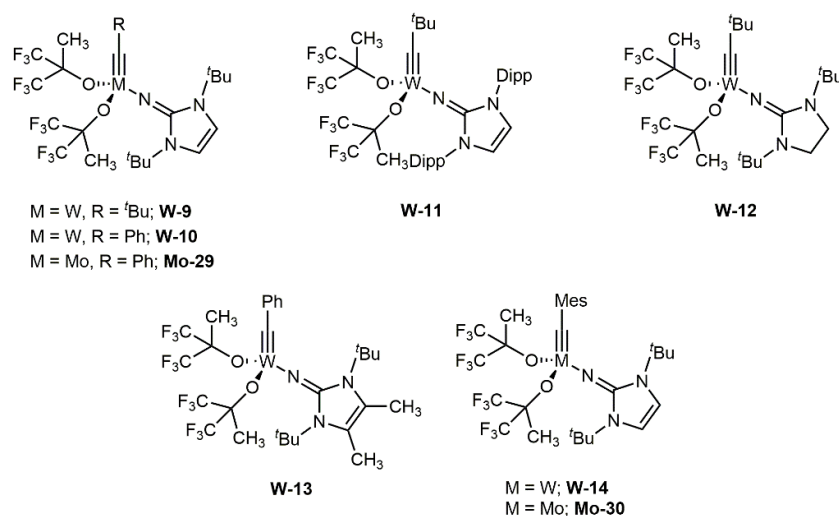


Abbildung 109: Von Tamm *et al.* publizierte Imidazolin-2-iminato- und Imidazolidin-2-iminato-Alkylidinkomplexe auf Wolfram- und Molybdänbasis.

II.7.3.5 Alkinmetathesekatalysatoren mit multidentaten Liganden

Zhang et al. berichteten über die ersten Alkinmetathesekatalysatoren auf Basis multidentater Triphenylaminliganden. Im Gegensatz zu den monodentaten Analoga zeichnen sich diese multidentaten Katalysatorsysteme aufgrund des Chelateffekts durch hohe Stabilität, hohe katalytische Aktivität und Resistenz gegenüber der unerwünschten Alkinpolymerisationen von 2-Butyn aus. **Mo-31** konnte durch die *in situ* Alkoholyse vom Molybdän(VI)-propylidenpräkursor **Mo-8** (Abbildung 103) mit dem Tris(2-hydroxy-4-nitrophenol)aminliganden hergestellt werden.^[243] Die Synthese des chelatisierenden Analogon zum Komplex **Mo-15** (Abbildung 103) beinhaltet jedoch die Verwendung der giftigen Lösungsmittel Nitrobenzol und CCl₄. Das zentrale Stickstoffatom in **Mo-31** koordiniert an das Metallzentrum, was eine Verringerung der Lewis-Acidität und somit die Verringerung der katalytischen Aktivität zur Folge hat. Die Aktivität von **Mo-31** und **Mo-15** wurde miteinander verglichen,^[243] wobei die höhere Aktivität und Stabilität von **Mo-31** ersichtlich wurde. Vor allem die Selbstmetathese von Substraten mit Donoreinheiten, wie beispielsweise 2-Propinylpyridin,^[244] konnte erstmals bewerkstelligt werden. Ebenso ist **Mo-31** in der Lage durch die Alkinmetathese organische Polyeder und Makrozyklen zur Bildung von Fullerenen darzustellen.^[245] Dieses System wurde jedoch nur als uncharakterisiertes Reaktionsgemisch verwendet, welches durch die bereits erwähnte *in situ* Aktivierung von **Mo-8** erzeugt wurde. Jegliche weitere Aufreinigungen der Mischung ergaben ein dimeres Produkt ohne katalytische Aktivität. *Nuckolls et al.*^[209c] konnten durch weiterführende Untersuchungen an **Mo-31** und **Mo-32** das Vorhandensein unterschiedlicher Spezies im Reaktionsgemisch mit unterschiedlichen Aktivitäten aufzeigen. Durch die Aktivierung von **Mo-32** mit Methanol wird eine aktive Spezies erhalten, die in der ROAMP Polymere mit engen PDIs liefert. Durch die Methylierung / Quarternisierung des zentralen Stickstoffatoms kann die Koordination an das Metallzentrum verhindert werden, wodurch die Elektrophilie am Metallzentrum erhöht wird. Nachteile hierbei sind sowohl die langwierigen Synthesen der Liganden mit niedrigen Ausbeuten, als auch die schlechte Löslichkeit des geladenen Triphenylammoniumliganden.^[246] Eine Weiterentwicklung ist der Einsatz von Tris(2-hydroxybenzyl)silanliganden (**Mo-35 – Mo-37**, Abbildung 110), oder Tris(2-hydroxybenzyl)methanliganden, die ebenso den Effekt haben die Elektrophilie am Metallzentrum, und damit die Reaktivität, zu erhöhen.

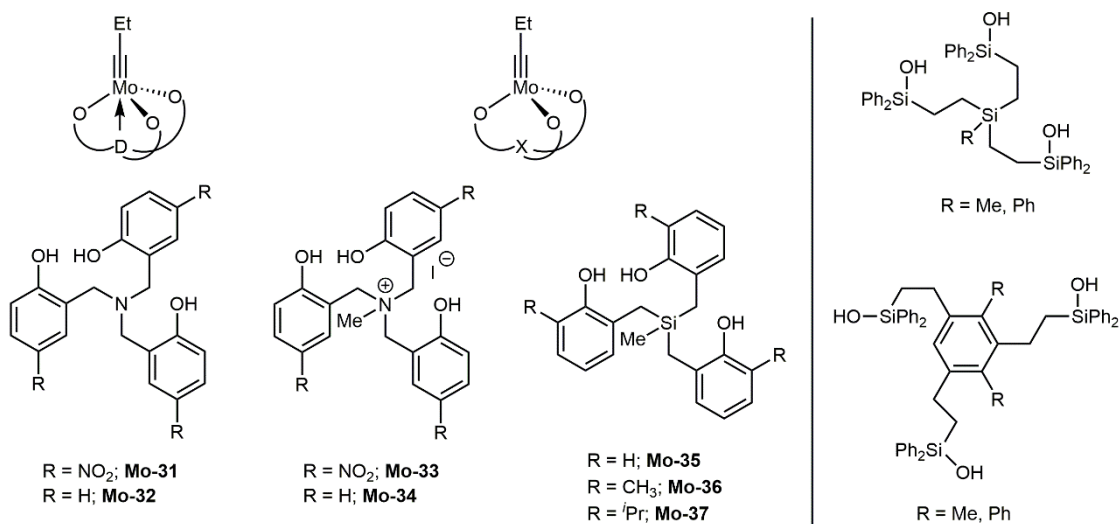


Abbildung 110: Metatheseaktive Molybdänalkylidinkatalysatoren auf Basis multidentater Triphenylamin- und Triphenylsilanliganden nach *Zhang et al.* (links); Von *Fürstner et al.* verwendete Trisilanolderivate für die Synthese von Zwei-Komponenten Alkinmetathesekatalysatoren (rechts).

Fürstner und Mitarbeiter^[247] etablierten ein Zwei-Komponenten-System für die Totalsynthese der Naturstoffe Manshuroolid und Ivorenolid A. Durch die *in situ* Umsetzung von **Mo-8** mit den in Abbildung 110 (rechts) dargestellten Trisilanolderivaten konnten effektive Katalysatoren für die Metathese von anspruchsvollen Substraten wie propargylische Alkohole synthetisiert werden. Anstelle der tripodalen Liganden führten *Veige et al.*^[248] phenolische Pincer-Liganden für die Synthese verschiedener trianionischer Pincer-Wolframalkylidinkomplexe ein. **W-15** wurde erfolgreich in der 1-Alkinpolymerisation von Phenylacetylen, 4-Fluorphenylacetylen und 4-Methoxyphenylacetylen eingesetzt.^[248a] Ebenso gewährt **W-15** einen Zugang zu zyklischen, syndiotaktischen *cis*-Polynorbornenen mittels eines In-En-Mechanismus.^[249] Der Molybdän-Pincer-Komplex **Mo-38** konnte von *Fischer* und Mitarbeitern isoliert werden.^[210] In Lösung liegt der 16-Elektronenkomplex im Gleichgewicht mit der 14-Elektronenspezies **Mo-39** vor. Diese stellt vermutlich die aktive Spezies in der lebenden ROAMP von substituierten Zyklooctinen dar.

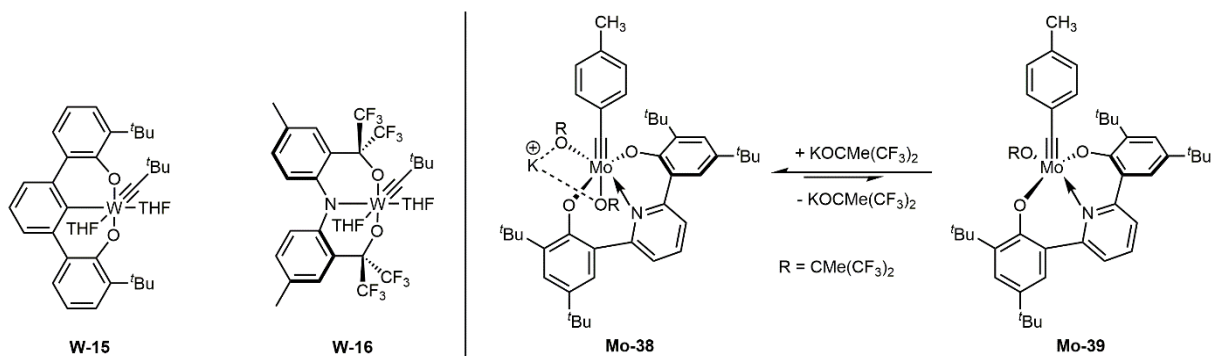


Abbildung 111: Von *Veige et al.* synthetisierte Wolframalkylidinkomplexe mit OCO- und ONO-Pincerliganden (links); ONO-Pincer-Molybdänalkylidinkomplex von *Fischer et al.* (rechts).

II.8 Arbeitshypothese

Wie eingangs in Kapitel I.3.2 erwähnt, wurden im Arbeitskreis *Buchmeiser* bereits erfolgreich Gruppe VI Metallalkylidenkomplexe mit mono- und bidentaten *N*-heterozyklischen Liganden etabliert.^[76, 173] Diese Verbindungen zeigen hohe Aktivitäten in einer Vielzahl von Olefinmetathesereaktionen mit Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. *M. Koy* gelang darüber hinaus die neuartige Anwendung der NHC-Liganden für die Synthese von Gruppe VI Metallalkylidinkomplexen.^[250] Das Katalysatordesign basiert auf den von *Tamm* und Mitarbeitern entwickelten Tris(hexafluoro)-*t*-butanolat-Alkylidinkomplexen (beispielsweise **Mo-40** und **Mo-41**, Abbildung 112). Die Koordination des DME-Moleküls (DME = 1,2-Dimethoxyethan) ist abhängig vom sterischen Anspruch der Benzylidineinheit. Daraus schließend muss, für die erfolgreiche Synthese der NHC-Alkylidinkomplexe, die Benzylidineinheit des Katalysatorpräkursors einen geringen sterischen Anspruch haben und der NHC-Ligand in 1,3-Position kleine Substituenten tragen.

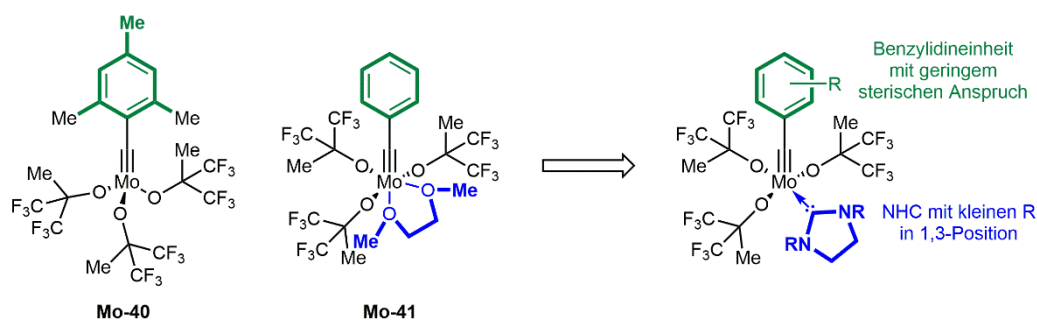


Abbildung 112: Katalysatordesignprinzip für die Metallalkylidinkomplexe mit NHC-Liganden nach *Buchmeiser*, basierend auf den Tris(hexafluoro)-*t*-butanolat-Alkylidinkomplexen von *Tamm et al.*^[250]

Die in Abbildung 113 dargestellten NHC-Komplexe **Mo-42** – **Mo-45** konnten von *Koy*^[250] erfolgreich synthetisiert und in der Selbstmetathese von 1-Phenyl-1-propin untersucht werden. Zusätzlich versuchte *Koy* einen kationischen NHC-Komplex herzustellen, da durch die erhöhte Lewis-Acidität am Metallzentrum die katalytische Aktivität erhöht wird. Die Synthese des kationischen Komplexes **Mo-46** gelang durch die Verwendung des tridentaten Pincer-NHC-Liganden. Aufgrund der Zersetzung des Komplexes bei Raumtemperatur in Dichlormethan konnte dieser in Metathesereaktionen nicht angewendet werden. Um eine effektive sterische Abschirmung der kationischen Spezies zu gewährleisten synthetisierte *J. Groos*^[251] Molybdänalkylidinkomplexe unter Verwendung von bidentaten *N*- und *O*-chelatisierenden NHC-Liganden. Diese sind in Abbildung 113 (**Mo-47** – **Mo-51**) dargestellt. Die Aktivität wurde ebenfalls in der Selbstmetathese von 1-Phenyl-1-propin getestet, wobei **Mo-47** eine Metatheseaktivität aufwies. Es gelang ebenfalls die Synthese eines kationischen Komplexes (**Mo-52**), nichtsdestotrotz konnte mit diesem Komplex, aufgrund der Zersetzung des Komplexes bei Substratzugabe, keine Metatheseaktivität festgestellt werden.

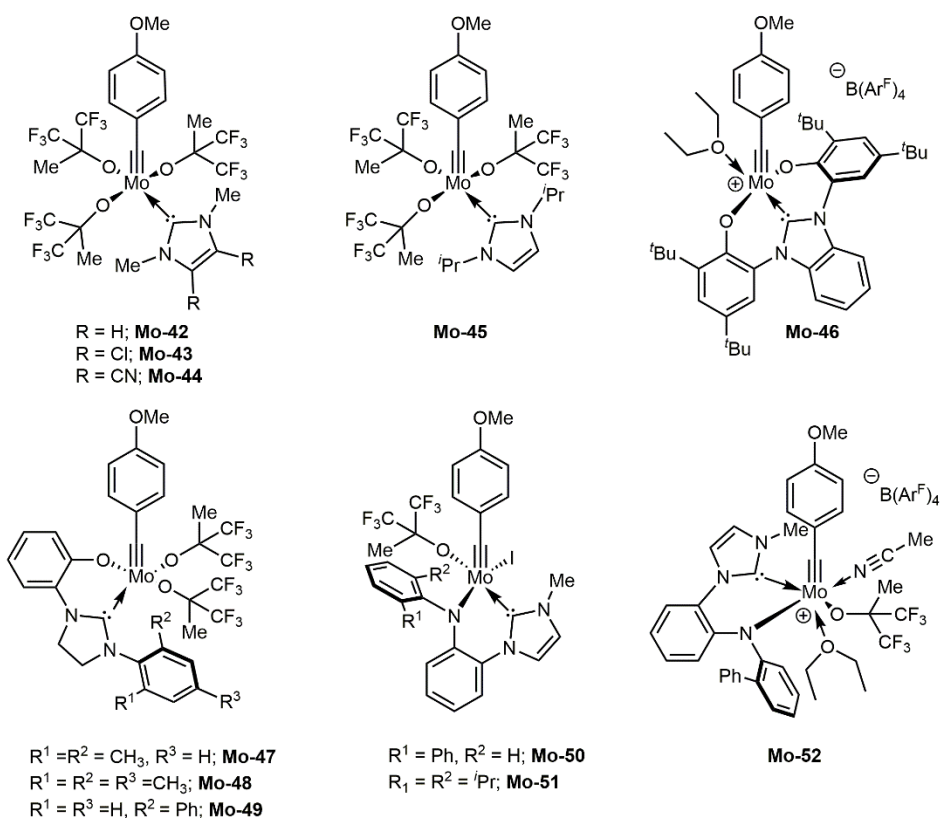


Abbildung 113: Die im Arbeitskreis *Buchmeiser* von *M. Koy* und *J. Groos* synthetisierten neutralen und kationischen Molybdänalkylidinkomplexe mit mono- und bidentaten NHC-Liganden.

Zudem synthetisierte *P. Hauser*^[252] auf Silika immobilisierte Molybdänalkylidin-NHC-Komplexe (Abbildung 114, **Mo-53** und **Mo-54**). Diese immobilisierten Komplexe sind in der Alkinmetathese aktiv und tolerieren ebenfalls bestimmte funktionalisierte 2-Alkine.

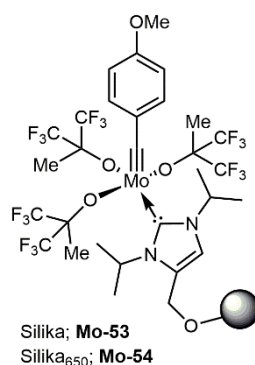


Abbildung 114: Von *P. Hauser* synthetisierte, auf Silika immobilisierte Molybdänalkylidin-NHC-Komplexe.

Angesichts der auf der Lanthanoidenkontraktion begründeten chemischen Ähnlichkeit von Molybdän und Wolfram ist die Umsetzung der chelatisierenden NHCe mit Wolframpräkursoren zur Synthese aktiver Wolfram-NHC-Alkylidinkomplexe prinzipiell realisierbar. Neben der Synthese von Wolframalkylidinkomplexen mit bidentaten *O*-chelatisierenden NHC-Liganden war im nächsten Schritt die Reaktivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zu testen und mit den bereits synthetisierten Mo-Analoga zu vergleichen.

II.9 Ergebnisse und Diskussion

II.9.1 Synthese des Wolframpräkursors und Umsetzung mit fluorierten Alkoxiden

Aufbauend auf den Arbeiten von *Koy*^[253] wurde der in Abbildung 115 dargestellte Komplex $WBr_3\equiv CC_6H_4-p-OMe\cdot DME$ als geeigneter Wolframpräkursor verwendet. Dieser ist ausgehend von kommerziell erhältlichen Chemikalien im Multigrammaßstab herstellbar und unter Inertgasatmosphäre lagerstabil. Die Lewis-Acidität am Metallzentrum wird durch die Methoxygruppe in *para*-Position der Benzylideneinheit erhöht, was sich in der Regel positiv auf die Aktivität des Komplexes auswirkt.^[231] Ausgehend von Wolframhexacarbonyl und 4-Iodanisol erfolgte die Darstellung entsprechend der literaturbekannten Syntheseroute von *Fürstner et al.*^[254] über zwei Stufen.

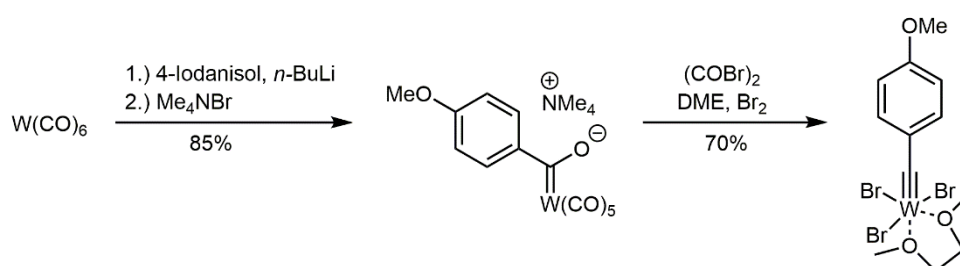


Abbildung 115: Syntheseweg zur Herstellung von $WBr_3\equiv CC_6H_4-p-OMe\cdot DME$.

Die Aktivität von $WBr_3\equiv CC_6H_4-p-OMe\cdot DME$ kann durch die Verwendung geeigneter Liganden erhöht werden. Seit Beginn der 80er Jahre sind fluorierte und nicht fluorierte Alkoxide des Typs $OCH(CF_3)_2$ und $OC(CF_3)_nMe_{3-n}$ ($n = 0-3$) die am häufigsten verwendeten Ligandensysteme für die Synthese später Übergangsmetallkomplexe mit Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen.^[186a, 255] *Tamm et al.*^[214, 242, 256] setzten Molybdän- und Wolframalkylidinkomplexe der allgemeinen Form $[MesC\equiv M[OC(CF_3)_nMe_{3-n}]_3]$ ($n = 0-3$) mit variierendem Fluorgehalt in der Metathese von internen und terminalen Alkinen ein. Dabei konnte für Molybdän mit dem MoF_6 -Komplex $[MesC\equiv Mo[OC(CF_3)_2Me]_3]$ die beste katalytische Leistung erzielt werden. Ein niedriger oder höherer Fluorgehalt verringerte die katalytische Aktivität deutlich. Dieser Trend konnte anhand von DFT-Rechnungen erklärt werden. Dementsprechend sind für die Bildung des Metallazyklobutadien (MCBD)-Intermediats mit den Komplexen MoF_0 und MoF_3 höhere Aktivierungsbarrieren zu überwinden, während die geringere katalytische Aktivität von MoF_9 auf ein übersättigtes MCBD zurückgeführt werden kann. Diese Ergebnisse sagen für die Molybdänalkylidine als aktive Alkinmetathesekatalysatoren einen optimalen Fluorierungsgrad von sechs voraus. Dies wurde von *Koy* und *Groos* für die Molybdänalkylidin-NHC-Komplexe durch die Verwendung von 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-methylpropan-2-olat bereits realisiert. Aufgrund der höheren Elektrophilie von Wolfram zeigen die Komplexe WF_6 und WF_9 keinerlei Metatheseaktivität, während WF_3 $[MesC\equiv W[OC(CF_3)Me_2]_3]$ eine ausgezeichnete katalytische Leistung bei

der Metathese von internen und terminalen Alkinen aufweist. Folglich erfordert die Entwicklung effizienter Alkinmetathesekatalysatoren auf Molybdän- und Wolfram-Basis eine sorgfältige Anpassung der Metall-Liganden-Kombination. Hierbei werden für die Mo-Systeme mehr elektronenziehende bzw. elektronegativere Liganden als für die elektrophileren W-Systeme benötigt.^[256]

Zur Untersuchung dieses Sachverhalts wurde $WBr_3 \equiv CC_6H_4-p-OMe \cdot DME$ mit Lithium-Alkoxiden unterschiedlicher Fluorierungsgrade umgesetzt. Ebenso wurde der sterische Anspruch der Alkoxide bei gleichem Fluorierungsgrad variiert. Die isolierten Komplexe sind in Abbildung 116 dargestellt. Es konnten sowohl Komplexe mit THF als auch mit DME als koordinierendes Lösungsmittel hergestellt werden. Da die einfache Entfernung von koordinierenden Lösungsmitteln (THF oder DME) sich positiv auf die katalytische Leistung auswirkt^[214] ist THF im Vergleich zu DME als schwach koordinierendes Lösungsmittel vorteilhafter.

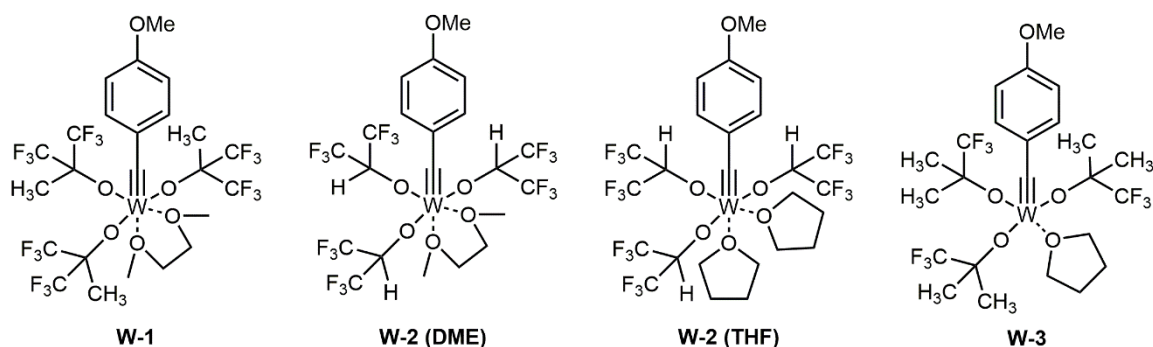


Abbildung 116: Übersicht über die synthetisierten Wolframkomplexe $[MesC \equiv W[OC(CF_3)_n(R)_{3-n}]_3$ ($n = 1-3$; $R = H, CH_3$) mit THF oder DME als koordinierendes Lösungsmittel.

II.9.2 Umsetzung der Komplexe mit *O*-chelatisierenden NHC-Liganden

Für die Synthese der Wolfram-NHC-Alkyldinkomplexe wurden die in Abbildung 117 dargestellten NHCe verwendet. Die Synthese dieser Liganden wurde bereits in Kapitel II.5 erörtert. Die entsprechenden NHCe wurden mit LiHMDS in Toluol *in situ* deprotoniert und anschließend mit den Wolfram-Alkoxid-Komplexen umgesetzt.

Mit dem deprotonierten **OL1**-Liganden konnte kein Wolfram-NHC-Alkyldinkomplex isoliert werden. Dies kann auf den großen sterischen Anspruch des Dipp-Substituenten zurückgeführt werden, da entsprechend des Katalysatordesignprinzips in Abbildung 112 bereits die Notwendigkeit kleiner Substituenten am NHC-Liganden postuliert wurde. Überraschenderweise konnte mit dem **OL5**-Liganden ebenfalls kein Wolfram-NHC-Komplex hergestellt werden, obwohl dieses NHC den kleinsten Substituenten in 1-Position aufweist. Möglicherweise ist ein gewisses Maß an sterischem Anspruch für die Isolierbarkeit eines stabilen Komplexes vonnöten.

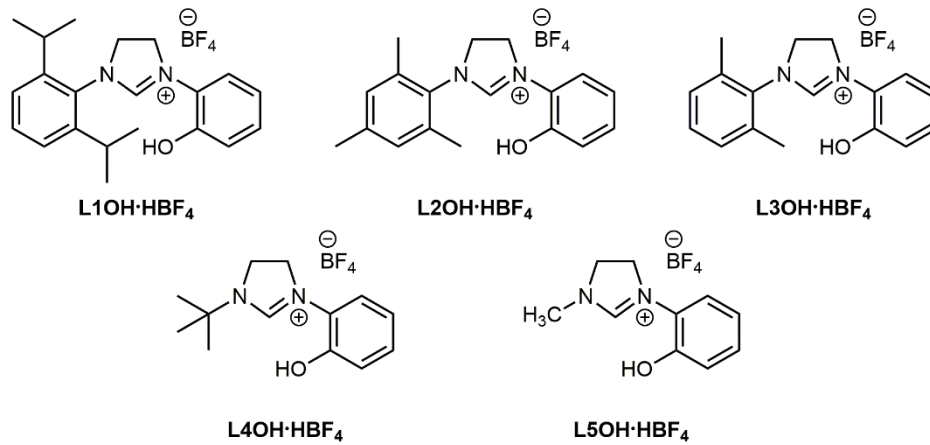


Abbildung 117: Übersicht über die verwendeten *O*-chelatisierenden NHC-Liganden zur Umsetzung mit den Wolframkomplexen.

Der **L4OH·HBF₄**-Ligand wurde deprotoniert und anschließend mit **W-1** umgesetzt. Die ¹H und ¹³C NMR Spektren des isolierten Komplexes **W-7** sind in den Abbildungen 118 – 119 dargestellt.

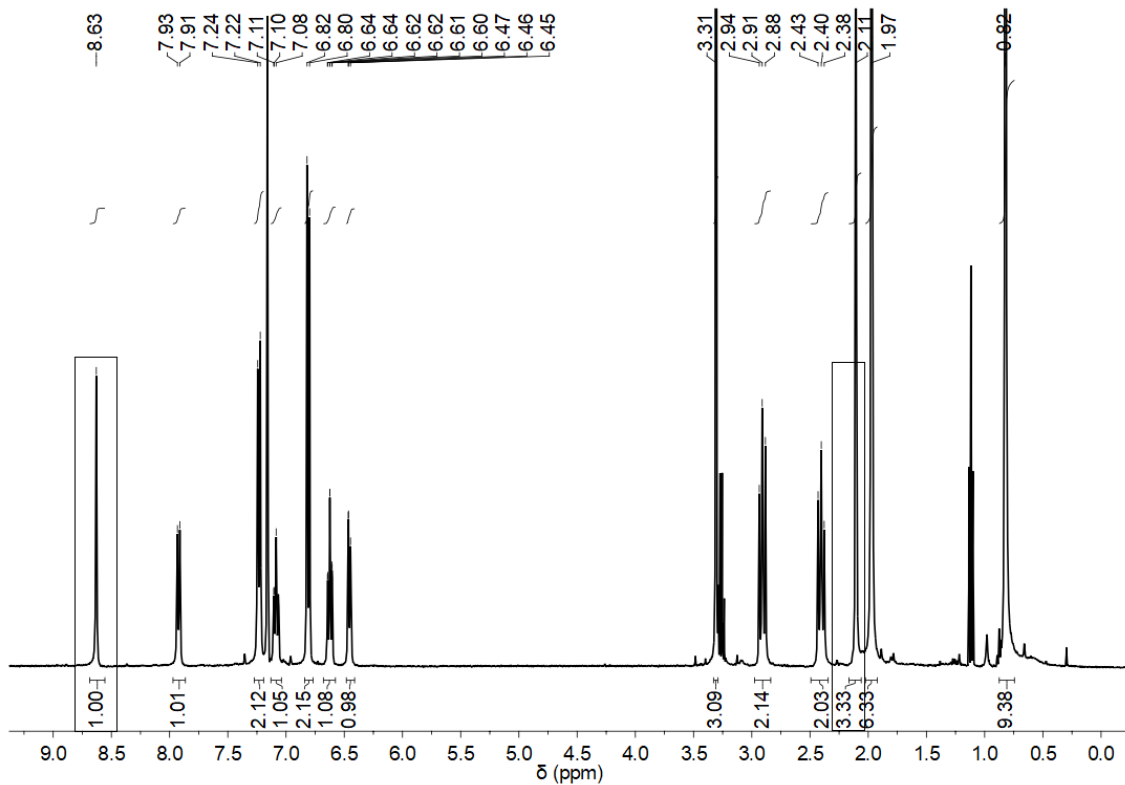


Abbildung 118: ¹H NMR Spektrum von $W\equiv CC_6H_4\text{-}p\text{-OMe(OL4-H)(OCMe(CF}_3)_2)_3$ (**W-7**) in C_6D_6 .

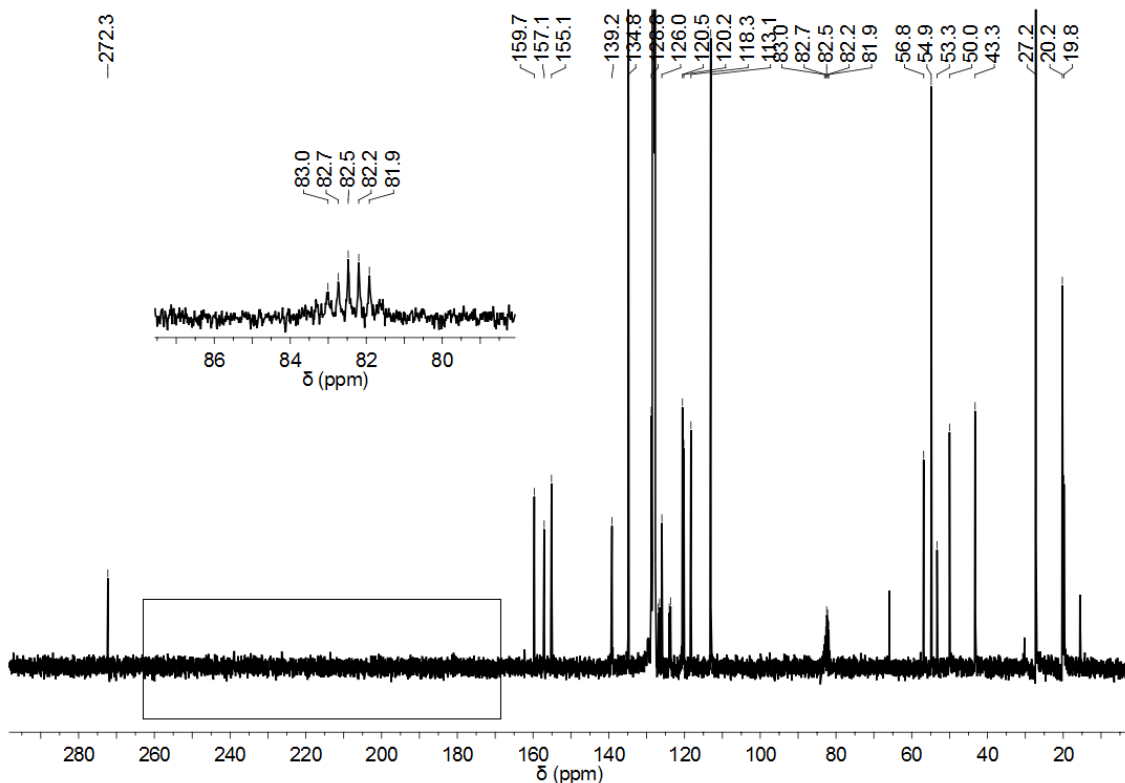


Abbildung 119: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL4-H)(OCMe(CF}_3)_2)_3$ (**W-7**) in C_6D_6 .

Der isolierte Wolfram-NHC-Komplex zeigt analog zu den Ergebnissen in Kapitel II.5.2.6 im ^1H NMR Spektrum bei $\delta = 8.63$ ppm ein Signal für das immer noch vorhandene Imidazolium-Proton. Des Weiteren ist bei $\delta = 2.11$ ppm ein zusätzliches Signal zu beobachten, welches der Methylgruppe des nicht dissoziierten Alkoxidliganden zugeordnet werden kann. Im ^{13}C NMR Spektrum ist kein Signal für die W-C_{NHC} -Bindung sichtbar und im ^{19}F Spektrum, welches im Anhang in Abbildung 264 dargestellt ist, sind zwei Signale mit insgesamt 18F beobachtbar. Anhand der Spektren wurde die in Abbildung 120 illustrierte Struktur für den Komplex **W-7** postuliert.

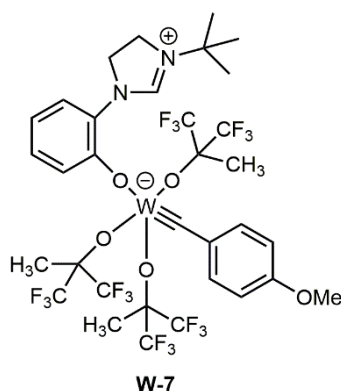


Abbildung 120: Postulierte Struktur von **W-7**.

Mit den deprotonierten **OL2**- und **OL3**-Liganden konnten durch die Umsetzung mit **W-1** die in Abbildung 121 illustrierten Wolfram-NHC-Alkylidinkomplexe **W-4** und **W-6** isoliert werden.

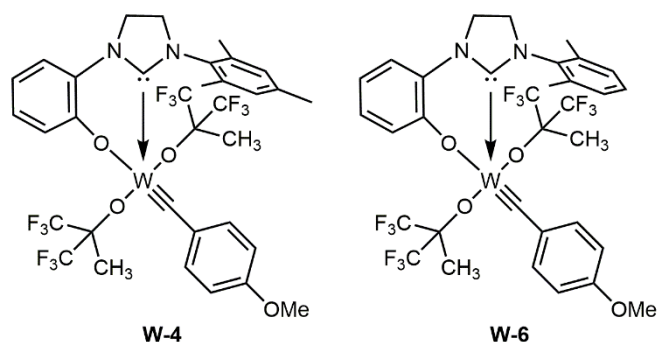


Abbildung 121: Strukturen der synthetisierten Komplexe **W-4** und **W-6**, hergestellt durch die Umsetzung der deprotonierten NHC-Liganden **OL2** und **OL3** mit **W-1** in Toluol.

Die Struktur von **W-6** wurde anhand der ^1H und ^{13}C NMR Spektroskopie bestätigt. Die Struktur von **W-4** konnte zusätzlich mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse verifiziert werden und ist in Abbildung 122 dargestellt.

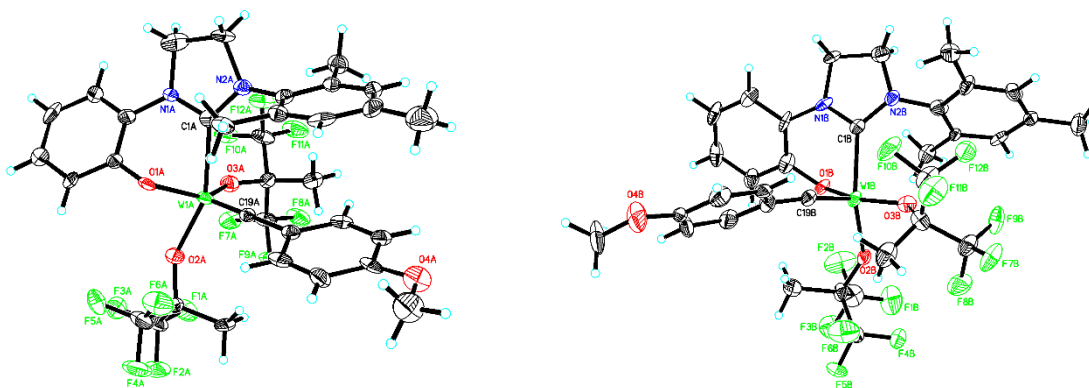


Abbildung 122: Einkristallröntgenstruktur von **W-4** (links: Konformer A, rechts: Konformer B). Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$): W1A-C19A 162.6(10), W1A-C1A 225.7(11), W1A-O3A 191.1(7), W1A-O2A 196.4(7), W1A-O1A 225.7(11), C19A-W1A-O3A 112.0(4), C19A-W1A-O2A 106.5(4), O3A-W1A-O2A 93.5(3), C19A-W1A-O1A 105.0(4), O3A-W1A-O1A 140.3(3), O2A-W1A-O1A 89.5(3), C19A-W1A-C1A 96.0(4), O3A-W1A-C1A 87.0(3), O2A-W1A-C1A 155.5(4), O1A-W1A-C1A 74.9(3);

W1B-C19B 176.3(11), W1B-C1B 221.5(11), W1B-O3B 190.9(7), W1B-O2B 196.9(7), W1B-O1B 198.3(7), C19B-W1B-O3B 105.3(4), C19B-W1B-O2B 111.4(4), O3B-W1B-O2B 91.6(3), C19B-W1B-O1B 96.7(4), O3B-W1B-O1B 157.0(3), O2B-W1B-O1B 86.4(3), C19B-W1B-C1B 93.5(4), O3B-W1B-C1B 95.4(3), O2B-W1B-C1B 151.3(3), O1B-W1B-C1B 76.4(3).

W-4 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 1524.31(18)$ pm, $b = 1701.61(16)$ pm, $c = 1795.5(2)$ pm und $\alpha = 106.139(6)^\circ$, $\beta = 109.867(6)^\circ$, $\gamma = 94.334(5)^\circ$, $Z = 4$. Die Kristallstruktur von **W-4** offenbarte zwei voneinander unabhängige Konformere. In beiden Konfor-

meren weisen die Liganden eine verzerrte quadratisch-pyramidale Geometrie auf. Hierbei spannen die beiden Alkoxidliganden sowie der NHC-Ligand mit der chelatisierenden Phenoxideinheit die planare Ebene auf, während das Benzylidin die apikale Position besetzt. Die berechneten Geometrieindizes nach Addison *et al.*^[184] sind $\tau = 0.095$ für Konformer B und $\tau = 0.25$ für Konformer A. In beiden Konformeren ist ein Alkoxidligand $-\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_3$ *trans* zum NHC gebunden. Der Winkel zwischen diesen beiden Liganden beträgt $155.5(4)^\circ$ für Konformer A und $151.3(3)^\circ$ für Konformer B. Für das Alkoxid *trans* zum NHC resultiert aus der hohen Donorfähigkeit des NHCs eine längere W-Alkoxid-Bindung als für das zweite Alkoxid. Die W1A-O1A-Bindungslänge in Konformer A ist mit 225.7(11) pm signifikant länger als die W1B-O1B-Bindungslänge in Konformer B mit 198.3(7) pm. Der größte Unterschied zwischen den beiden Konformeren besteht in dem O3-W1-O1-Winkel ($140.3(3)$ (für A) gegenüber $157.0(3)$ für (B)).

In den ^1H und ^{13}C NMR Spektren von **W-4** ist jeweils nur ein Satz an Signalen zu beobachten. Dies deutet auf eine schnelle Umwandlung der beiden Konformere von **W-4** in Lösung hin.

Ebenfalls wurde mit dem deprotonierten NHC-Liganden **OL2** durch Umsetzung mit **W-3** in Toluol der in Abbildung 123 dargestellte Komplex **W-5** synthetisiert und die Struktur durch ^1H und ^{13}C NMR Spektroskopie sowie mittels Elementaranalyse bestätigt.

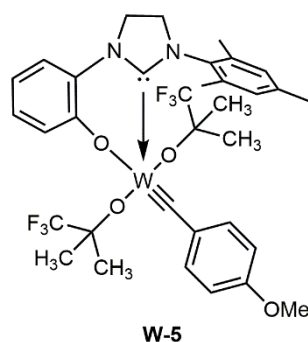


Abbildung 123: Struktur des synthetisierten Komplexes **W-5**, hergestellt durch die Umsetzung des deprotonierten NHC-Liganden **OL2** mit **W-3** in Toluol.

II.9.3 Versuchte Synthese eines kationischen, bidentaten NHC-Wolfram-Alkyldin-komplexes

Im Arbeitskreis *Buchmeiser* haben sich kationische Gruppe VI Alkyldin-Komplexe als hochaktive Spezies in der Olefinmetathese etabliert.^[76b, 76c, 257] Durch die Abstraktion eines Liganden wird der neutrale Komplex in den stark elektrophilen kationischen Komplex überführt. Aufgrund dessen ist die Verwendung von nicht-kordinierenden Anionen, die gegenüber Elektrophilen inert sind, vonnöten.^[55a, 258] Für die Abstraktion von (Pseudo-) Halogeniden eignen sich besonders $\text{NaB}(\text{Ar}^{\text{F}})_4$ und $\text{Ag}(\text{MeCN})_2\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4$ als Reagenzien für die Synthese der kationischen Komplexe, da die Triebkraft der Reaktion durch die Ausbildung schwerlöslicher Salze gegeben

ist. Für die Abstraktion von fluorierten Alkoxiden kommt dahingegen in der Regel *N,N*-Dimethylanilinium- $B(Ar^F)_4$ zum Einsatz, da die Natriumalkoxide in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind und somit keine Triebkraft zur Ausbildung des kationischen Komplexes vorhanden ist.

Zwar gelang *Koy*^[253] durch die direkte Abstraktion eines Alkoxidliganden mit *N,N*-Dimethylanilinium- $B(Ar^F)_4$ die Synthese eines kationischen Pincer-NHC-Alkyldinkomplexes, jedoch gestaltete sich die Aufarbeitung und Isolierung dieses Komplexes als schwierig. Für die erfolgreiche Isolierung der kationischen Spezies tauschte *Koy* zunächst den verbleibenden Alkoxidliganden durch einen Cl-Liganden aus. Dies konnte mit *N,N*-Dimethylanilinhydrochlorid bewerkstelligt werden. Im nächsten Schritt erfolgte dann die Umsetzung mit $NaB(Ar^F)_4$, wobei der kationische Pincer-NHC-Alkyldinkomplex in 82 % Ausbeute isoliert wurde.

Für die mögliche Synthese des kationischen, bidentaten NHC-Wolfram-Alkyldinkomplexes wurde hierfür der von *Koy*^[253] durchgeführte zweistufige Syntheseweg angewendet. Dieser ist in Abbildung 124 dargestellt.

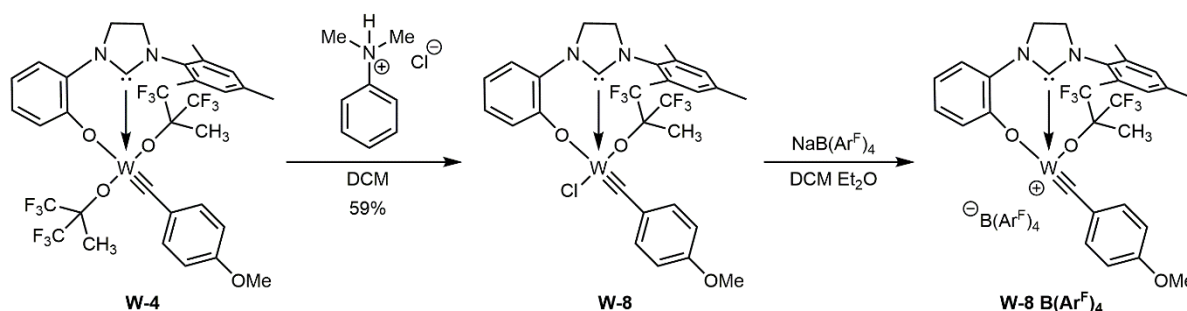


Abbildung 124: Versuchte Darstellung des kationischen-NHC-Komplexes **W-8** $B(Ar^F)_4$ durch den Alkoxidaustausch von **W-4** mit Dimethylanilinhydrochlorid und anschließender Umsetzung von **W-8** mit $NaB(Ar^F)_4$.

Die Synthese von **W-8** konnte durch die Umsetzung von **W-4** mit *N,N*-Dimethylanilinhydrochlorid mit einer Ausbeute von 59 % bewerkstelligt werden. Die Struktur von **W-8** wurde durch 1H , ^{13}C und ^{19}F NMR Spektroskopie sowie mittels Elementaranalyse bestätigt.

Im nächsten Schritt wurde **W-8** in Dichlormethan / Et_2O (1:1) bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und anschließend ein Äquivalent $NaB(Ar^F)_4$ in DCM zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde nach 15 Minuten aufgearbeitet. Die 1H und ^{19}F NMR Spektren des Rohprodukts sind im Anhang in Abbildung 268 und Abbildung 269 dargestellt.

Die Umsetzung zum kationischen Produkt konnte eindeutig mittels 1H - und ^{19}F -Spektroskopie nachgewiesen werden, jedoch gelang die Isolierung und Charakterisierung des kationischen Komplexes mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse letztendlich nicht.

II.10 Schlussfolgerungen

Die Synthese von vier Wolframkomplexen **W-1** – **W-3** der allgemeinen Form $[W\equiv CMe_3[OC(CF_3)_n(R)]_{3-n}]_3$ ($n = 1-3$; $R = H, CH_3$) mit THF oder DME als koordinierendes Lösungsmittel konnte erfolgreich durchgeführt werden. Ebenso gelang die Umsetzung der bidentaten NHC-Liganden **OL2** und **OL3** zu chelatisierenden NHC-Wolframalkylidinkomplexen. Der Komplex **W-7** weist analog den Ergebnisse aus Kapitel II.5.2.6 aufgrund des sterischen Anspruchs des NHC-Liganden eine nicht reguläre Struktur auf. Des Weiteren konnte die Vorstufe zur kationischen Spezies erfolgreich synthetisiert werden, jedoch bedarf es zur Isolierung des kationischen, bidentaten NHC-Wolfram-Alkylidinkomplexes noch weiterer Reaktionsoptimierungen. Beispielsweise kann analog zu *Groos* $Ag(MeCN)_2B(Ar^F)_4$ verwendet werden. Durch Acetonitril als koordinierendes Lösungsmittel wird der Komplex zusätzlich stabilisiert. Des Weiteren wird durch die Entstehung des in Methylenchlorid unlöslichen Silber-(I)-iodids die Triebkraft der Reaktion weiter erhöht.

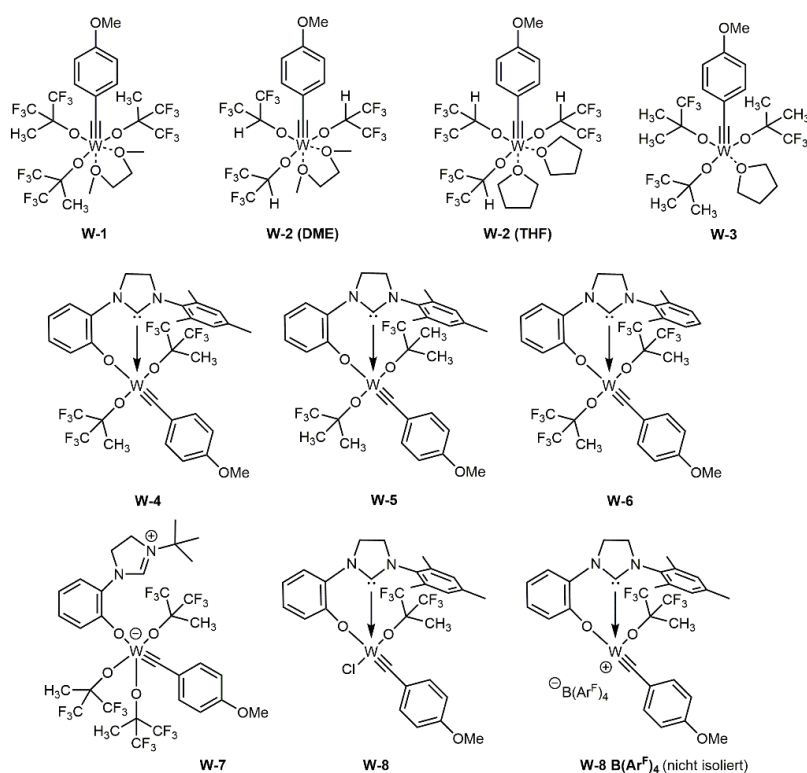


Abbildung 125: Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Wolframalkylidinkomplexe mit Alkoxid- und chelatisierenden NHC-Liganden.

Ausstehende Arbeiten beinhalten die Anwendung dieser synthetisierten Komplexe in der Alkinmetathese von internen und terminalen Alkinen, die einen Vergleich der katalytischen Aktivität mit den bereits vorhandenen Mo-Analoga ermöglichen würden.

III. Experimentalteil

III.1 Allgemeine Hinweise

III.1.1 Arbeitstechniken

Sofern nichts anderes in den jeweiligen Arbeitsvorschriften angegeben ist, wurden alle Reaktionen entweder in einer Glovebox *LabMaster 130 (MBraun, Garching, Deutschland)* unter Stickstoff-Atmosphäre oder unter Anwendung der Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor den einzelnen Reaktionen in einem Trockenofen bei 120 °C ausgeheizt.

III.1.2 Chemikalien und Lösungsmittel

Die benötigten Chemikalien wurden von *ABCR, Alfa Aesar, Sigma Aldrich, TCI* und *Fluka* erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Trockene Lösungsmittel wurden entweder mittels einer SPS-800-Reinigungsanlage (*MBraun, Garching, Deutschland*) mit Aluminiumoxid-Trockentürmen (Dichlormethan, Diethylether, *n*-Pentan, Toluol, THF) oder durch Destillation über Calciumhydrid unter einer Stickstoffatmosphäre erhalten (Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachloroethan- d_2). Benzol- d_6 und Toluol- d_8 wurden mit Natrium / Benzophenon vorge-trocknet und anschließend destilliert. 1,2-Dimethoxyethan wurde über CaH_2 oder Na getrocknet und destilliert. Zusätzlich wurden alle destillierten Lösungsmittel mittels drei aufeinander-folgenden *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast und über Molekularsieb in der Glovebox gelagert. MAO (10 Gew.-% in Toluol) und MMAO (7 Gew.-% in Toluol) wurden von *Sigma Aldrich* er-worben. Toluol wurde unter vermindertem Druck entfernt und der weiße Feststoff bei 80 °C im Vakuum mehrere Stunden getrocknet, um jegliches freies Trimethylaluminium zu entfernen. Ethylen wurde in einem 50 L Zylinder mit einer Reinheit von 3.0 von *Air Products* erworben. Vor der Verwendung wurde das Ethylen zunächst durch Säulen geleitet, die mit dem BASF-Katalysator R3-11G (Cu-Katalysator) und 3 Å Molekularsieb gefüllt sind. Beides wurde von *Sigma Aldrich* bezogen.

III.1.3 Analytik

Dynamische Differenzkalorimetrie

DSC-Daten wurden unter Verwendung eines Differential-Scanning-Kalorimeters *PerkinElmer DSC7* unter einer Stickstoff-Atmosphäre und eines *TA Instruments DSC Q2000* am DITF in Denkendorf, Deutschland, erhalten. Sofern nicht anders angegeben, wurde die Heizrate auf $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ eingestellt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Einkristallstrukturmessungen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart von Herrn Dr. Wolfgang Frey an einem *Bruker Kappa APEX II Duo* unter Verwendung von monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt.

Datenerfassung: Suite (*Bruker APEX II*, 2008); Zellverfeinerung Suite (*Bruker APEX II*, 2008); Datenreduzierung: Suite (*Bruker APEX II*, 2008); verwendetes Programm zur Strukturauflösung: SHELXTS-97 (*Sheldrick*, 1990); verwendetes Programm zur Strukturverfeinerung: SHELXL97 (*Sheldrick*, 1997); Molekülgrafiken: SHELXTL-plus, XP, (*Sheldrick*, 1991).

Elementaranalyse (EA)

Elementaranalysen wurden von Frau Barbara Förtsch am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart an einem *Perkin Elmer Analyzer 240* und am Institut für Organische Chemie an einem *Carlo Erba Strumentazione Elemental Analyser Model 1106* durchgeführt. Elementaranalysen von den Komplexen **Ti-1** und **Ti-3** wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Kolbe, Mülheim an der Ruhr, Deutschland an einem *Vario EL* Elementaranalysator durchgeführt.

GC-MS

Alle GC-MS-Messungen wurden an einem System von *Agilent Technologies* mit den Komponenten *7890A* (GC) und *5975C* (MS) durchgeführt. Es wurde eine SPB-5 Quarzglas-kapillare (34.13 m x 0.25 mm x 0.25 μm Filmdicke) verwendet. Die Injektionstemperatur betrug 150°C, während die Säulentemperatur innerhalb von acht Minuten von 45°C auf 250°C erhöht und für weitere fünf Minuten gehalten wurde. Die Durchflussrate betrug 1.05 mL \cdot min⁻¹.

Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS)

HRMS-Messungen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart an einem *MAT 95* von Finnigan (EI) oder an einem *micrOTOFq* von Bruker Daltonics durchgeführt.

Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (HT-GPC)

Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurden unter Verwendung der Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (HT-GPC) in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 160 °C unter Verwendung eines *Agilent PL-GPC 220* Systems mit Dreifachdetektion, ausgestattet mit drei aufeinanderfolgende PLgel 5 μm MIXED-C 300 x 7,5 mm Säulen, ermittelt. Die Kalibrierung des

Systems wurde mit Polystyrol (PS)-Standards (*Polymer Labs*) im Bereich von 162 – 6 035 000 g·mol⁻¹ durchgeführt, die von *Polymer Labs* erworben wurden. Die Durchflussrate betrug 1 mL·min⁻¹.

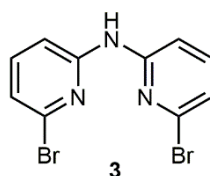
NMR

Alle NMR-Spektren wurden an einem *Advance III 400* Spektrometer von *Bruker* bei 25 °C aufgenommen (400 MHz für ¹H, 101 MHz für ¹³C, 376 MHz für ¹⁹F und 128 MHz für ¹¹B). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS) angegeben. ¹H und ¹³C NMR Spektren von Polyethylen und den Copolymeren wurden bei 110 °C in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*₂ aufgenommen. Die Hochtemperaturmessungen wurden von Dr. Dongren Wang am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart durchgeführt. Variable-Temperatur ¹¹B NMR Messungen wurden für den Komplex **Ti-1** im Temperaturbereich von 25 °C – 60 °C in CD₂Cl₂ und für **Ti-3** im Temperaturbereich von 25 °C – 60 °C in Toluol-*d*₈ von Dr. Dongren Wang am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart durchgeführt. ¹H und ¹³C NMR Spektren von Poly(NBE)_{ROMP} wurden bei 25 °C in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*₂ aufgenommen. ¹H NMR Spektren wurden mit dem Pulsprogramm zg30 (8 Scans, 1 s Verzögerungszeit, (90°) 10 μs Impulsbreite), und ¹³C NMR Spektren mit dem Pulsprogramm zgpg30 (14000 Scans, 2 s Verzögerungszeit, (90°)10.5 μs Impulsbreite) aufgenommen. Es wurden keine Relaxationsreagenzien verwendet.

III.2 Synthese der Liganden und Metallkomplexe

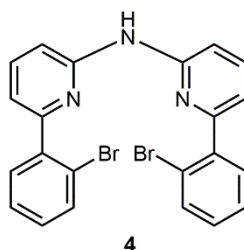
III.2.1 Synthese und Reaktivität der Titankomplexe mit *N*-(6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-yl)amin-Liganden

6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-amin (**7**) wurde ausgehend von 2-Brom-6-brompyridin und 2-Bromphenylboronsäure entsprechend der Literatur^[259] hergestellt.

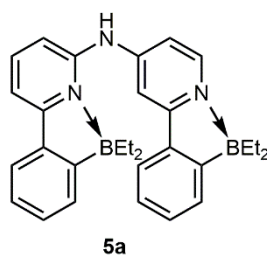


Bis(6-bromopyridin-2-yl)amin (3):^[94a] 2-Amin-6-bromopyridin (**1**; 8.27 g, 47.8 mmol) wurde in THF (120 mL) gelöst und langsam mit NaH (1.26 g, 52.6 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Das Gemisch wurde vier Stunden unter Rückfluss erhitzt, anschließend wurde 2,6-Dibrompyridin (**2**; 11.3 g,

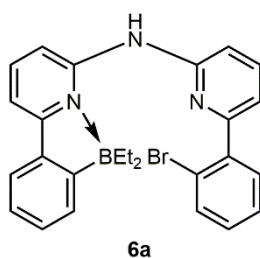
47.8 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden einige Tropfen Wasser zugegeben, um die Reaktion zu beenden. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand erneut in Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wurde zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan / Essigsäureethylester 30:1 bis 9:1) aufgereinigt, um das Produkt als weißen Feststoff zu erhalten (11.8 g, 35.87 mmol, 75 %, Literatúrausbeute: 88 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.04 - 7.08 (m, 2H; ArH), 7.39 (bs, 1H; NH), 7.45 - 7.50 ppm (m, 4H; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 110.2, 120.6, 139.4, 140.2, 153.1 ppm.



Bis(6-(2-bromophenyl)pyrid-2-yl)amin (4):^[94b] $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.14 g, 0.12 mmol, 0.05 Äq.) wurde zu einer Lösung von **3** (0.8 g, 2.4 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung für zehn Minuten gerührt. Eine separat hergestellte Lösung von 2-Bromphenylboronsäure (1.27 g, 6.3 mmol, 2.6 Äq.) in entgastem Ethanol (10 mL) wurde hinzugefügt und die Reaktionsmischung für weitere 15 Minuten gerührt. Eine 2 M wässrige Na_2CO_3 -Lösung (1.03 g, 9.7 mmol, 4 Äq.) wurde hergestellt und ebenfalls hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht refluxiert, auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Kieselgel, *n*-Pentan / Essigsäureethylester 9:1). Das Produkt wurde als weißer Feststoff in quantitativer Ausbeute isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.11 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.1, 1.1$ Hz), 7.28 ddd, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.0, 7.4, 1.8$ Hz), 7.43 (ddd, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6, 6.2, 1.2$ Hz), 7.52 - 7.58 (m, 3H), 7.62 - 7.72 ppm (m, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 111.1, 117.7, 122.2, 128.0, 130.1, 131.9, 133.8, 138.3, 142.0, 153.9, 157.0 ppm; EA: $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}_3$; berechnet: C, 54.91; H, 3.14; N, 8.73; gefunden: C, 54.59; H, 3.38; N, 8.48.

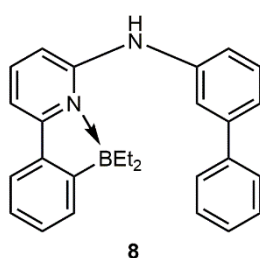


Bis(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin (5a): **4** (0.22 g, 0.46 mmol) wurde in Diethylether (5 mL) vorgelegt, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 0.37 mL, 0.91 mmol) zuge-
 tropft. Die gelbe Lösung wurde eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend Diethyl-
 methoxyboran (1 M in THF, 1.35 mL, 1.4 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über
 Nacht gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Zur Aufarbeitung wurde
 das Gemisch in Eiswasser gegossen und 15 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wurde mit
 Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet.
 Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt mittels
 Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Pentan / Essigsäureethylester 15:1 bis 6:1) aufgereinigt,
 wobei ein weißer Feststoff erhalten wurde (0.13 g, 0.28 mmol, 64 %). Für die
 Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Diethylether / *n*-Pentan
 erhalten. ^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6) δ = 0.42 (t, 12H, $J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$; BCH_2CH_3), 0.93 - 1.13 (m,
 8H; BCH_2CH_3), 7.28 – 7.34 (m, 2H; PyH), 7.43 (dd, 4H, $J_{\text{HH}} = 7.7, 5.8\text{ Hz}$; PyH), 7.55 (d, 2H,
 $J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$; ArH), 7.91 (s, 1H; NH), 7.99 ((dd, 4H, $J_{\text{HH}} = 10.2, 7.8\text{ Hz}$; ArH), 8.17 ppm (t, 2H,
 $J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 10.1, 14.4, 112.3, 112.4, 121.7, 125.9, 129.4,
 130.8, 136.9, 141.7, 151.2, 159.4 ppm; ^{11}B NMR (128 MHz, Toluol- d_8) δ = 5.77 ppm; EA:
 $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{N}_3$; berechnet: C, 78.46; H, 7.68; N, 9.15; gefunden: C, 78.34; H, 7.78; N, 9.09.

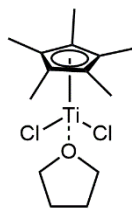


N-(6-(2-Bromphenyl)pyrid-2-yl)-N-(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amin (6a): Die Ver-
 bindung wurde analog zur Synthese von **5a** unter Verwendung von **4** (0.22 g, 0.46 mmol) in
 Diethylether (5 mL), *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 0.27 mL, 0.69 mmol) und Diethylmethoxyboran
 (1 M in THF, 0.69 mL, 0.69 mmol) hergestellt (0.19 g, 0.40 mmol, 87 %). Für die
 Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Aceton erhalten. ^1H NMR

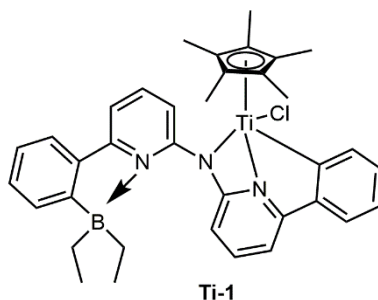
(400 MHz, Aceton- d_6): δ = 0.37 (t, 6H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; BCH_2CH_3), 0.84 - 1.16 (m, 4H; BCH_2CH_3), 7.23 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz; PyH), 7.27 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.1$ Hz; PyH), 7.36 - 7.43 (m, 3H; PyH), 7.49 - 7.56 (m, 2H, PyH/ArH), 7.66 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.7$ Hz; ArH), 7.70 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6, 0.7$ Hz; ArH), 7.78 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0, 1.1$ Hz; ArH), 7.90 - 7.98 (m, 2H; ArH), 8.04 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz; ArH), 8.39 (s, 1H; NH), 8.68 ppm (ddd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.5, 3.2, 0.7$ Hz; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, Aceton- d_6) δ = 10.0, 15.8, 110.7, 110.7, 110.8, 112.0, 112.0, 122.1, 122.5, 126.3, 129.3, 130.7, 138.0, 140.0, 142.0, 142.7, 150.3, 150.4, 153.3, 153.4, 158.1 ppm; ^{11}B NMR (128 MHz, Toluol- d_8) δ = 4.20 ppm; EA: $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{BBrN}_3$; berechnet: C, 66.41; H, 5.36; N, 8.94; gefunden: C, 66.58; H, 5.48; N, 8.82.



N-((1,1'-Biphenyl)-3-yl)-N-(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amin (8):^[260] $t\text{Bu}_3\text{P}$ (24.5 μmol , 1 mol-%) wurde in Toluol gelöst und zu $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (2.75 mg, 12.2 μmol , 0.5 mol-%) zugegeben. Nachdem das $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ vollständig gelöst war, wurde 3-Brombiphenyl (0.18 mL, 2.45 mmol, 1 Äq.) zugegeben, wobei sich die gelbliche Lösung entfärbte. In einem separaten Kolben wurde **7** (0.7 g, 2.94 mmol, 1.2 Äq.) und NaO^tBu (0.38 g, 3.43 mmol, 1.4 Äq.) vorgelegt und die bereits hergestellte Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit gesättigter NH_4Cl -Lösung terminiert und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Zum Rückstand wurde Methanol zugegeben und der Kolben im Ultraschallbad platziert, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Der Ligand **8** konnte nach dem Abfiltrieren und wiederholtem Waschen mit Methanol in quantitativer Ausbeute isoliert werden. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.44 (t, 6H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz; BCH_2CH_3), 0.81 - 1.06 (m, 4H; BCH_2CH_3), 6.91 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.4, 0.9$ Hz; PyH), 7.25 - 7.43 (m, 5H; PyH/ArH), 7.44 - 7.57 (m, 6H; ArH), 7.59 (s, 1H; NH), 7.62 - 7.66 (m, 2H, ArH), 7.70 - 7.80 ppm (m, 2H; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 10.1, 30.3, 105.9, 107.3, 121.4, 123.0, 123.0, 125.0, 125.7, 127.7, 128.4, 129.3, 129.5, 130.1, 130.8, 137.8, 139.3, 140.7, 141.1, 143.6, 153.9, 157.8 ppm; EA: $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{BN}_2$; berechnet: C, 83.08; H, 6.97; N, 7.18; gefunden: C, 82.78; H, 6.93; N, 7.21.

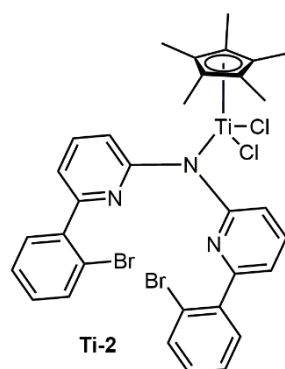


Cp*TiCl₂(THF).^[96] Cp*TiCl₃ (0.25 g, 0.86 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst und portionsweise Zn zugegeben (0.12 g, 1.8 mmol, 2.1 Äq.). Die Reaktionsmischung wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbwechsel von rot über grün nach blau zu beobachten war. Die Mischung wurde abfiltriert, das Lösungsmittel eingeeengt und der Ti(III)-Komplex zwei Mal aus THF umkristallisiert. Bei Koordination eines THF-Moleküls an das Titan ist der Ti(III)-Komplex blau. Da das THF nur schwach koordiniert ist, ist der Komplex nach dem Trocknen, ohne koordinierendes THF, grün (54.8 mg, 0.22 mmol, 25 %, Literatausbeute: 29 %). EA: C₁₀H₁₅TiCl₂; berechnet: C, 47.29; H, 5.95; gefunden: C, 47.21; H, 6.17.



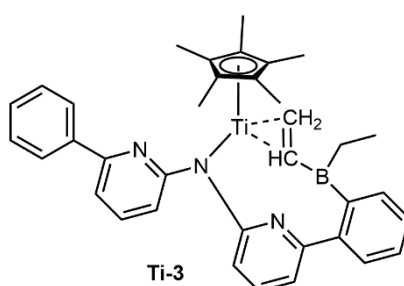
Komplex Ti-1 durch Reaktion mit 5a: **5a** (0.11 g, 0.24 mmol) wurde in Diethylether (3 mL) gelöst und auf -37 °C abgekühlt. *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 0.14 mL, 0.36 mmol, 1.5 Äq.) wurde zugetropft, wobei ein sofortiger Farbumschlag von farblos zu gelb beobachtet werden konnte. Die gelbe Lösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der Diethylether unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Li-Salz **5b** wurde in Toluol gelöst, auf -37 °C abgekühlt und zu einer vorgekühlten Toluol-Lösung von Cp*TiCl₃ (0.068 g, 0.24 mmol, 1 Äq) bei -37 °C zugetropft. Es erfolgte ein sofortiger Farbumschlag von orange nach dunkelrot. Die Lösung wurde für weitere drei Stunden bei Raumtemperatur rühren gelassen; dann durch Celit gefiltert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (0.086 g, 0.14 mmol, 49 %). Kristalle, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus Toluol erhalten.

Komplex Ti-1 durch Reaktion mit 6a: Analog zur Synthese von **Ti-1** durch die Umsetzung von **5a** mit Cp^*TiCl_3 , wurde hier **6a** (0.632 g, 1.34 mmol) in Diethylether (10 mL) gelöst und auf $-37\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 0.81 mL, 2.02 mmol, 1.5 Äq.) zugetropft. Die gelbe Lösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, gefolgt von der Entfernung des Diethylethers unter vermindertem Druck. Der gelbe Rückstand wurde mit *n*-Pentan gewaschen, im Vakuum getrocknet und das Li-Salt **6b** anschließend erneut in Toluol gelöst. Bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ wurde es zu einer vorgekühlten Lösung von Cp^*TiCl_3 (0.384 g, 1.33 mmol, 1 Äq.) in Toluol zugetropft, wobei auch hier ein sofortiger Farbumschlag von orange nach dunkelrot beobachtet werden konnte. Die Lösung wurde für weitere drei Stunden bei Raumtemperatur rühren gelassen; dann durch Celit gefiltert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingeeengt (0.6 g, 0.99 mmol, 60 %). Kristalle, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus Toluol erhalten. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.85$ (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; BCH_2CH_3), 0.88 - 0.98 (m, 1H; BCH_2CH_3), 1.21 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; BCH_2CH_3), 1.47 - 1.64 (m, 2H; BCH_2CH_3), 1.78 (s, 15H; Cp^*), 2.00 - 2.09 (m, 1H; BCH_2CH_3), 5.86 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz; *PyH*), 6.05 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz; *PyH*), 6.60 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.6, 7.2$ Hz; *PyH*), 6.84 - 7.09 (m, 6H; *PyH/ArH*), 7.24 - 7.48 (m, 3H; *ArH*), 7.73 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz; *ArH*), 7.96 ppm (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz; *ArH*); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.3, 11.7, 13.2, 13.6, 18.0, 101.8, 108.1, 110.5, 118.3, 121.2, 123.9, 127.9, 128.2, 128.6, 129.3, 129.9, 130.0, 131.4, 136.5, 136.8, 138.5, 140.9, 143.2, 159.6, 160.0, 161.7, 166.6, 208.5$ ppm; EA: $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{BClN}_3\text{Ti}$; berechnet: C, 71.13; H, 6.47; N, 6.91; gefunden: C, 71.52; H, 6.57; N, 5.95. Trotz mehrfacher Bemühungen war es nicht möglich, die entsprechende korrekte N-Analyse zu erhalten.



Komplex Ti-2: Verbindung **4** (0.137 g, 0.28 mmol) wurde in Benzol (5 mL) gelöst und Lithiumhexamethyldisilazid (52.4 mg, 0.31 mmol) als Feststoff zugegeben. Nach 30 Min Rühren bei Raumtemperatur wurde die gelbe Lösung über Celit filtriert. Separat wurde Cp^*TiCl_3 (81.4 mg, 0.28 mmol) in 2 mL Benzol gelöst und das Lithiumsalz von **4** tropfenweise zur vorgelegten Ti-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden weitergerührt,

wobei ein langsamer Farbumschlag von orange nach dunkelviolett beobachtet werden konnte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der violette Rückstand in Toluol aufgenommen und über Celit filtriert. Die Toluollösung wurde bei -40 °C gelagert, wobei ein hellvioletter Feststoff ausfiel (0.14 g, 0.19 mmol, 67 %). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.96 (s, 15H; Cp*), 6.68 (d, 2H, J_{HH} = 7.3 Hz), 6.76 (td, 2H, J_{HH} = 7.7, 1.7 Hz), 6.99 - 7.08 (m, 4H), 7.28 (d, 2H, J_{HH} = 8.3 Hz), 7.44 (dd, 2H, J_{HH} = 8.0, 0.7 Hz), 7.74 ppm (dd, 2H, J_{HH} = 7.7, 1.6 Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, C_6D_6) δ = 14.1, 113.4, 119.4, 123.2, 127.1, 129.9, 132.8, 133.1, 135.5, 138.7, 141.1, 156.2, 162.3 ppm; EA: $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ti}$; berechnet: C, 52.35; H, 3.98; N, 5.72; gefunden: C, 52.37; H, 4.08; N, 5.58.



Komplex Ti-3: **Ti-1** (79 mg, 0.11 mmol) wurde in Diethylether suspendiert und auf -37 °C abgekühlt. Benzylmagnesiumchlorid (1 M in Diethylether, 0.12 mL, 0.12 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für zehn Minuten gerührt, wobei sich eine klare braune Lösung bildete. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Nach Filtration über einen Glasfaserfilter wurde das Lösungsmittelvolumen im Vakuum reduziert und das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert (48 mg, 0.084 mmol, 79 %). Die Struktur von **Ti-3** wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.98 (t, 3H, J_{HH} = 7.5 Hz), 1.31 (s, 15H), 2.47 (dq, 1H, J_{HH} = 14.8, 7.4 Hz), 2.71 (dd, 1H, J_{HH} = 14.5, 4.4 Hz), 3.75 - 3.85 (m, 1H), 3.92 (t, 1H, J_{HH} = 14 Hz), 4.91 (dd, 1H, J_{HH} = 13.4, 4.4 Hz), 6.29 (d, 3H, J_{HH} = 7.5 Hz), 6.50 (d, 1H, J_{HH} = 7.4 Hz), 6.72 (t, 2H, J_{HH} = 7.5 Hz), 6.80 - 6.91 (m, 3H), 7.10 - 7.14 (m, 2H), 7.27 (dt, 2H, J_{HH} = 15.8, 7.5 Hz), 7.59 (d, 1H, J_{HH} = 7.6 Hz), 7.79 ppm (d, 1H, J_{HH} = 7.2 Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): δ = 11.0, 11.5, 17.0, 103.8, 108.1, 110.6, 111.3, 121.0, 121.1, 123.4, 124.7, 126.0, 127.9, 128.7, 129.0, 129.4, 130.1, 130.4, 136.8, 137.8, 139.6, 142.9, 151.9, 155.7, 156.3, 165.5 ppm; EA: $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{BN}_3\text{Ti}$; berechnet: C, 75.67; H, 6.70; N, 7.35; gefunden: C, 73.15; H, 6.45; N, 7.09. Trotz mehrfacher Bemühungen gelang es nicht eine zufriedenstellende C-Analyse zu erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Homopolymerisation von Ethylen: Homopolymerisationen von Ethylen wurden in einem 500 mL-Büchi-Glasautoklaven mit einem Glasdruckbehälter *Typ I* durchgeführt, welcher mit einem Motorrührer ausgestattet war. Die Polymerisationstemperatur wurde durch einen äußeren Heizmantel eingestellt, der mit einem Thermostat verbunden war. Der Reaktor wurde bei 120 °C im Vakuum für zwei Stunden getrocknet und anschließend auf 30 °C abgekühlt. 235 mL Toluol wurden in den Reaktor eingelassen und eine 1 M MAO-Lösung in Toluol wurde zugegeben und gerührt. Nach drei Minuten wurde die gewünschte Menge an Katalysator, gelöst in 5 mL Toluol zugegeben und der Reaktor wurde auf die benötigte Temperatur erhitzt. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde das Ethylen in den Reaktor eingeleitet. Die Polymerisationen wurden nach einer Stunde durch die Zugabe von 10 mL Methanol terminiert und die Reaktionsmischung wurde in 300 mL einer methanolischen HCl-Lösung (20 Vol.-%) gegossen. Die resultierende Polymersuspension wurde durch einen Büchnertrichter filtriert, dreimal mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Homopolymerisation von Norbornen (NBE): Homopolymerisationen von NBE wurden innerhalb der Glovebox in Schlenkkolben durchgeführt, die mit einem Magnetrührer ausgestattet waren. Eine definierte Menge NBE wurde in 35 mL Toluol gelöst und mit einer definierten Menge MAO (in 10 mL Toluol) versetzt. Die Lösung wurde zehn Minuten gerührt, dann wurde die erforderliche Menge des Katalysators in Toluol (5 mL) zugegeben und das Gemisch wurde außerhalb der Glovebox auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die Polymerisationen wurden nach einer Stunde durch die Zugabe von Methanol terminiert, anschließend in 100 mL einer methanolischen HCl-Lösung (20 Vol.-%) gegossen. Das Polymer wurde durch Filtration über einen Büchnertrichter gesammelt, dreimal mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Copolymerisation von Ethylen mit NBE oder Zyklopenten (CPE): Copolymerisationen von Ethylen mit NBE und / oder CPE wurden in einem 500 mL-Büchi-Glasautoklavenreaktor mit einem Glasdruckbehälter *Typ I* durchgeführt, welcher mit einem Motorrührer ausgestattet ist. Toluollösungen mit definierter Menge an Monomer, Co-katalysator und Katalysator wurden innerhalb der Glovebox hergestellt. Der Reaktor wurde bei 120 °C im Vakuum für zwei Stunden getrocknet und anschließend auf 30 °C abgekühlt. Der Reaktor wurde sukzessiv mit Toluol, MAO-Lösung und der Monomerlösung gefüllt und das Gemisch wurde drei Minuten lang gerührt. Die Katalysatorlösung wurde zugegeben und der Reaktor auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht

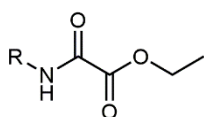
war, wurde Ethylen zur Reaktionsmischung eingeleitet. Die Polymerisationen wurden durch die Zugabe von Methanol (10 mL) beendet und die Mischung in 300 mL einer methanolischen HCl-Lösung (20 Vol.-%) gegossen. Das Polymer wurde durch einen Büchnertrichter filtriert, dreimal mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Homopolymerisation von Ethylen mit Ti-3: Der Reaktor wurde bei 120 °C im Vakuum für zwei Stunden getrocknet und anschließend auf 30 °C abgekühlt. In der Glovebox wurde eine Katalysatorlösung in Toluol hergestellt (5 µmol in 5 mL Toluol). Separat wurde der Cokatalysator ($B(C_6F_5)_3$ oder $Ph_3C^+B(C_6F_5)_4^-$, 1.2 Äq.) in 1 mL Toluol gelöst. Zu dieser Cokatalysatorlösung wurde das Aluminiumalkylreagens $Al(iBu)_3$ (1.1 M in Toluol, 1000 Äq.) zugegeben und einige Minuten gerührt. 240 mL Toluol und die Cokatalysator / $Al(iBu)_3$ -Lösung wurden in den Reaktor eingeleitet. Nach drei Minuten wurde die **Ti-3**-Lösung zugegeben und der Reaktor wurde auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Sobald die Temperatur erreicht war, wurde der Reaktor eine Stunde lang mit 4 bar Ethylen unter Druck gesetzt. Die Reaktion wurde wie oben beschrieben beendet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Copolymerisation von Ethylen mit NBE oder Zyklopenten (CPE) mit Ti-3: Toluollösungen des Katalysators, des Cokatalysators / $Al(iBu)_3$ und des zyklischen Olefins wurden separat in der Glovebox hergestellt. Nach dem Erhitzen des 500 mL-Büchi Autoklavenreaktors für zwei Stunden bei 120 °C im Vakuum und anschließender Abkühlung auf 30 °C wurden 230 mL Toluol, die Monomerlösung und die Cokatalysators / $Al(iBu)_3$ -Lösung nacheinander in den Reaktor eingeleitet und die Mischung wurde drei Minuten gerührt. Nachdem die Katalysatorlösung zugegeben wurde und der Reaktor die gewünschte Temperatur erreicht hatte, wurde das Ethylen in die Reaktionsmischung eingeleitet und die Reaktion nach einer Stunde beendet. Die Polymerisationen wurden wie oben beschrieben beendet und aufgearbeitet.

III.2.2 Synthese und Reaktivität der Titankomplexe mit chelatisierenden N-heterozyklischen Carbenliganden

III.2.2.1 Synthese der N-heterozyklischen Carbenliganden



10-1, R = 2,6-Diisopropylphenyl

10-2, R = 2,4,6-Trimethylphenyl

10-3, R = 2,6-Dimethylphenyl

10-4, R = ^tButyl

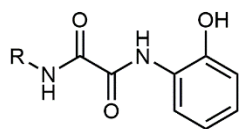
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Verbindungen 10-1 – 10-4: In einem 500 mL Schlenkolben wurden 10 mL 2,6-Diisopropylanilin (92 %, 49 mmol, 1.1 Äq.) und 6.1 mL NEt₃ (44 mmol, 1 Äq.) in 150 mL trockenem THF vorgelegt und auf -0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden tropfenweise 4.95 mL Ethylchlorooxoacetat zugegeben, wobei sofort die Bildung eines weißen Niederschlags zu beobachten war. Die Suspension wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 2 M HCl-Lösung (2x 100 mL) und Essigsäureethylester gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt **Oxalsäure-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)amidethylester (10-1)**^[174] wurde als farbloser Feststoff nach Umkristallisation aus Dichlormethan / *n*-Pentan erhalten (12 g, 89 % Ausbeute, Literaturausbeute: 92 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.21 (d, 12H, *J*_{HH} = 6.9 Hz; Dipp-CH₃), 1.46 (t, 3H, *J*_{HH} = 7.2 Hz; ROCH₂CH₃), 3.01 (septet, 2H, *J*_{HH} = 6.8 Hz; Dipp-CH), 4.45 (q, 2H; *J*_{HH} = 7.2 Hz; ROCH₂CH₃), 7.20 (d, 2H, *J*_{HH} = 7.7 Hz; ArH), 7.34 (t, 1H, *J*_{HH} = 7.1 Hz; ArH), 8.37 ppm (s, 1H; NH); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 14.1, 23.7, 29.0, 63.7, 123.8, 129.0, 129.5, 145.9, 156.0, 161.2 ppm.

Oxalsäure-*N*-(2,4,6-trimethylphenyl)amidethylester (10-2)^[174] Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten (30 g, 0.13 mol, 90 %, Literaturausbeute: 90 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.44 (t, 3H, *J*_{HH} = 7.2 Hz; ROCH₂CH₃), 2.20 (s, 6H; Mes-CH₃), 2.28 (s, 3H; Mes-CH₃), 4.43 (q, 2H; *J*_{HH} = 7.2 Hz; ROCH₂CH₃), 6.91 (s, 2H; Mes-ArH), 8.35 ppm (s, 1H; NH); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 14.1, 18.4, 21.0, 63.6, 129.2, 129.7, 134.8, 137.8, 154.9, 161.1 ppm.

Oxalsäure-*N*-(2,6-dimethylphenyl)amidethylester (10-3): Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten (17.2 g, 78 mmol, 80 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.44 (t, 3H, *J*_{HH} = 7.2 Hz; ROCH₂CH₃), 2.20 (s, 6H; Ar-CH₃), 4.43 (q, 2H; *J*_{HH} = 7.2 Hz; ROCH₂CH₃), 7.17 – 7.07 (m, 3H; ArH), 8.42 ppm (s, 1H; NH). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 14.1, 18.6, 63.7, 128.1, 128.5, 132.2, 135.1, 154.6, 161.0 ppm; EA: C₁₂H₁₅NO₃; berechnet: C, 65.14; H, 6.83; N, 6.33; gefunden: C, 64.93; H, 6.91; N, 6.33.

Oxalsäure-*N*-(^tbutyl)amidethylester (10-4): Verhältnis ^tButylamin : Ethylchlorooxoacetat 4:1. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit isoliert (6.2 g, 36 mmol, 71 % Ausbeute). ¹H NMR

(400 MHz, CDCl₃) δ = 1.30 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz; ROCH₂CH₃), 1.33 (s, 3H; ^tBu), 4.23 (q, 2H; $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; ROCH₂CH₃), 6.93 ppm (s, 1H; NH). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 13.7, 27.9, 51.5, 62.7, 155.4, 161.1 ppm; HRMS (ESI) m/z berechnet für C₈H₁₅NO₃Na⁺ [M+Na]⁺ 196.0944, gefunden 196.0944.



- 11-1, R = 2,6-Diisopropylphenyl
- 11-2, R = 2,4,6-Trimethylphenyl
- 11-3, R = 2,6-Dimethylphenyl
- 11-4, R = ^tButyl

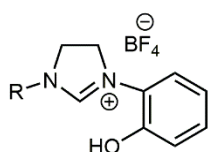
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von *N*-(Aryl / Alkyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid:

Oxalsäure-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)amidethylester (**10-1**) (5.8 g, 21 mmol, 1 Äq.) und 2-Amino-phenol (2.7 g, 25 mmol, 1.2 Äq.) wurden in Toluol (100 mL) vorgelegt und NEt₃ (5.8 mL, 42 mmol, 2 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt, wobei sich der Feststoff währenddessen löste. Nach dem Abkühlen fiel das Produkt aus. Es wurde solange Essigsäureethylester zugegeben bis alles wieder gelöst war. Die Reaktionslösung wurde mit 2 M HCl Lösung (2 x 200 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen nach der Extraktion mit gesättigter NaCl-Lösung (200 mL) über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt ***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-1)**^[174] wurde als weißer Feststoff erhalten (6.1 g, 17.9 mmol, 85 % Ausbeute, Literatursausbeute: 85 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.26 (d, 12H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz; Dipp-CH₃), 3.06 (septet, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz; Dipp-CH), 6.97 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz; ArH), 7.04 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz; ArH), 7.16 – 7.24 (m, 1H; ArH), 7.29 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; ArH), 7.41 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz; ArH), 7.44 – 7.49 (m, 1H; ArH), 8.13 (s, 1H; NH), 8.84 (s, 1H; NH), 9.66 ppm (s, 1H; OH). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 23.9, 29.2, 119.0, 121.2, 122.2, 124.1, 124.3, 127.9, 129.3, 129.4, 146.1, 148.2, 158.2, 159.0 ppm.

***N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-2)**^[174] Das weiße, kristalline Produkt konnte mit einer Ausbeute von 77 % (9.15 g, 31 mmol, Literatursausbeute: 72.4 %) isoliert werden. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.23 (s, 1H; Mes-CH₃), 2.30 (s, 3H; Mes-CH₃), 6.91 – 6.97 (m, 3H; ArH), 7.01 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.2, 1.3$ Hz; ArH), 7.14 – 7.21 (m, 1H; ArH), 7.41 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0, 1.5$ Hz; ArH), 8.05 (s, 1H; NH), 8.77 (s, 1H; NH), 9.62 ppm (s, 1H; OH). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 18.5, 21.1, 118.7, 121.0, 122.1, 124.2, 127.6, 129.3, 129.4, 134.8, 138.1, 148.0, 157.8, 158.0 ppm.

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-3):** Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten (3.57 g, 12.6 mmol, 93 % Ausbeute). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 2.27 (s, 6H; ArH- CH_3), 6.90 – 7.01 (m, 2H; ArH), 7.10 – 7.22 (m, 4H; ArH), 7.49 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0, 1.2$ Hz; ArH), 8.02 (s, 1H; NH), 8.88 (s, 1H; NH), 9.67 ppm (s, 1H; OH); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 18.6, 119.0, 121.1, 122.2, 124.2, 127.8, 128.3, 128.6, 132.1, 135.2, 148.1, 157.6, 158.1 ppm; EA: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$; berechnet: C, 67.59, H, 5.67, N, 9.85; gefunden: C, 67.41, H, 5.61, N, 9.72.

***N*-(^tButyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-4):** Das Produkt wurde als gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 90 % (7.5 g, 32 mmol) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.46 (s, 9H; ^tBu), 6.91 (ddd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.1, 7.4, 1.6$ Hz; ArH), 6.97 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.1, 1.4$ Hz; ArH), 7.11 (ddd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.1, 7.4, 1.6$ Hz; ArH), 7.52 (s, 1H; NH), 7.60 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0, 1.5$ Hz; ArH), 8.47 (s, 1H; NH), 9.67 ppm (s, 1H; OH); ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ = 28.4, 52.3, 116.6, 121.3, 121.4, 126.2, 126.6, 147.8, 159.3, 159.9 ppm; EA: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$; berechnet: C, 61.00; H, 6.83; N, 11.86; gefunden: C, 60.90; H, 6.85; N, 11.66.



L1OH·HBF₄, R = 2,6-Diisopropylphenyl
L2OH·HBF₄, R = 2,4,6-Trimethylphenyl
L3OH·HBF₄, R = 2,6-Dimethylphenyl
L4OH·HBF₄, R = ^tButyl

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1-(Aryl / Alkyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluorborat (LxOH·HBF₄): 1.7 g *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-1) (5 mmol, 1 Äq.) wurde in einem 250 mL Schlenkcolben vorgelegt und langsam $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (1 M in THF, 40 mL, 40 mmol, 8 Äq.) zugetropft. Unter starker Gasentwicklung war ein sofortiger Farbwechsel von farblos nach gelb zu beobachten. Die gelbe Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt, wobei sich diese entfärbte. Nach dem Abkühlen wurde sehr langsam Methanol zugegeben, bis die starke Gasentwicklung aufhörte. 1.5 mL konzentrierte HCl wurde zugegeben und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde erneut in Methanol aufgenommen und wieder am Rotationsverdampfer abgezogen. Dieser Vorgang wurde weitere zwei Mal wiederholt um das überschüssige Bor in Form von $\text{B}(\text{OMe})_3$ aus der Reaktion zu entfernen. Der weiße, klebrige Rückstand wurde getrocknet und zu diesem 15 mL Triethylorthoformiat zugegeben. Die Suspension wurde für zehn Minuten auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde nach dem Abkühlen Diethylether zugegeben, wobei ein orangener Feststoff ausfiel, welcher aus Dichlormethan / *n*-Pentan umkristallisiert wurde um das Produkt als weißen Feststoff zu erhalten (1.4 g, 3.9 mmol,

80 % Ausbeute, Literatúrausbeute: 85 %). Das BF_4 -Salz wurde in quantitativer Ausbeute mit NaBF_4 (1.5 Äq.) in Acetonitril/ H_2O hergestellt und aus Dichlormethan auskristallisiert.

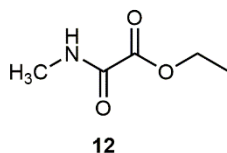
1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium tetrafluorborat (L10H·HBF₄):^[174] ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 1.23 (d, 6H, J_{HH} = 6.8 Hz; Dipp- CH_3), 1.30 (d, 6H, J_{HH} = 6.8 Hz; Dipp- CH_3), 2.91 – 3.04 (m, 2H; Dipp- CH), 4.33 (dd, 2H, J_{HH} = 12.1, 9.4 Hz; NHC- CH_2), 4.69 (dd, 2H, J_{HH} = 12.2, 9.3 Hz; NHC- CH_2), 6.87 (td, 1H, J_{HH} = 8.0, 1.3 Hz; ArH), 7.06 (td, 1H, J_{HH} = 7.9, 1.5 Hz; ArH), 7.17 (ddd, 2H, J_{HH} = 16.7, 8.1, 1.4 Hz; ArH), 7.28 (d, 2H, J_{HH} = 7.8 Hz; ArH), 7.49 (t, 2H, J_{HH} = 7.8 Hz; ArH), 8.23 (bs, 1H; OH), 8.60 ppm (s, 1H, NHC- CH). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 24.3, 25.0, 28.9, 50.9, 52.5, 118.7, 119.9, 120.2, 122.6, 125.1, 128.8, 129.9, 131.6, 146.5, 149.8, 157.0 ppm. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ = -151.76, -151.82 ppm.

1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium tetrafluorborat (L20H·HBF₄):^[174] Weißer, kristalliner Feststoff (1.3 g, 4 mmol, 80 % Ausbeute). ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 2.29 (s, 3H; Mes- CH_3), 2.33 (s, 6H; Mes- CH_3), 4.34 (dd, 2H, J_{HH} = 11.9, 9.3 Hz; NHC- CH_2), 4.63 (dd, 2H, J_{HH} = 12.1, 9.1 Hz; NHC- CH_2), 6.95 (ddd, 1H, J_{HH} = 8.1, 6.5, 2.3 Hz; ArH), 7.08 (s, 2H; Mes), 7.19 – 7.28 (m, 2H; ArH), 7.43 (dd, 1H, J_{HH} = 8.0, 1.0 Hz; ArH), 9.27 (s, 1H; NHC- CH), 11.15 ppm (s, 1H; OH); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 17.2, 20.6, 116.9, 119.5, 123.5, 123.6, 129.0, 129.4, 131.3, 135.4, 139.5, 150.5, 158.9 ppm; ^{19}F NMR (376 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = -148.21, -148.26 ppm.

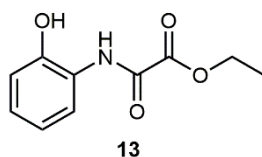
1-(2,6-Dimethylphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium tetrafluorborat (L30H·HBF₄): Das beige Produkt wurde mit 85 % Ausbeute (2.57 g, 8.5 mmol) isoliert. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ = 2.37 (s, 6H; Ar- CH_3), 4.31 (dd, 2H, J_{HH} = 12.1, 9.2 Hz; NHC- CH_2), 4.62 (dd, 2H, J_{HH} = 12.1, 9.3 Hz; NHC- CH_2), 7.04 (td, 1H, J_{HH} = 7.9, 1.3 Hz; ArH), 7.11 (dd, 1H, J_{HH} = 8.2, 1.3 Hz; ArH), 7.21 – 7.38 (m, 5H; ArH), 8.12 (s, 1H; NH), 8.70 ppm (s, 1H, OH); ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ = 17.9, 51.2, 51.9, 117.8, 121.9, 123.7, 124.6, 130.1, 131.3, 134.4, 137.0, 150.2, 159.1, 159.3 ppm; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ = -151.66, -151.71 ppm; EA: $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$; berechnet: C, 57.65; H, 5.41; N, 7.91; gefunden: C, 57.36; H, 5.27; N, 7.70.

1-(^tButylphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium tetrafluorborat (L40H·HBF₄): Das beige BF_4 -Salz konnte mit einer Ausbeute von 75 % (1.75 g, 5.7 mmol) hergestellt werden. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 1.43 (s, 9H; ^tBu), 4.13 (dd, 2H, J_{HH} = 12.3, 9.1 Hz; NHC- CH_2), 4.36 (dd, 2H, J_{HH} = 12.4, 9.0 Hz; NHC- CH_2), 6.91 – 6.96 (m, 1H; ArH), 7.04 (dd, 1H, J_{HH} = 8.2, 1.3 Hz; ArH), 7.20 (ddd, 1H, J_{HH} = 8.2, 7.4, 1.6 Hz; ArH), 7.36 (dd, 1H, J_{HH} = 8.0,

1.6 Hz; ArH), 8.90 (s, 1H; NHC-CH), 10.67 (s, 1H; OH); ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ = 27.9, 46.0, 51.1, 58.3, 117.9, 121.7, 123.9, 125.0, 129.7, 150.5, 155.5 ppm; ^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN) δ = -151.73, -151.78 ppm; EA: $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OBF}_4$; berechnet: C, 51.01; H, 6.26; N, 9.15; gefunden: C, 51.01; H, 6.42; N, 9.27

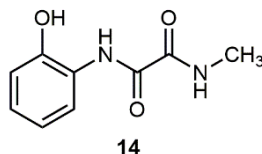


Oxalsäure-*N*-methylamidethylester (12):^[175a] Ethylchlorooxoacetat (1.5 mL, 13.4 mmol, 1 Äq.) und NEt_3 (2.8 mL, 20.2 mmol, 1.51 Äq.) wurden in 40 mL THF vorgelegt und auf -10°C abgekühlt. Methylamin (2 M in THF, 8.8 mL, 17.7 mmol, 1.32 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung eine Stunde bei 0°C gerührt. 5 mL demin. H_2O wurden zugegeben, die Mischung weitere 15 Minuten rühren gelassen und anschließend mit Essigsäureethylester und gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 40 % Essigsäureethylester / *n*-Hexan) aufgereinigt und das Produkt als gelbes Öl isoliert (1.23 g, 9.4 mmol, 70 % Ausbeute, Literaturausbeute: 73 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.31 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz; ROCH_2CH_3), 2.87 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz; NH-CH_3), 4.28 (q, 2H; $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; ROCH_2CH_3), 7.28 ppm (bs, 1H; NH); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 14.0, 26.5, 63.1, 157.4, 160.6 ppm; HRMS (ESI) m/z berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{Na}^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 154.0475, gefunden 154.0490.



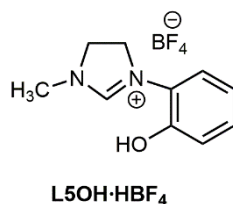
Oxalsäure-*N*-(2-hydroxyphenyl)amidethylester (13):^[175b] 2-Aminophenol (4.88 g, 44.7 mmol, 1 Äq.) wurde in 110 mL THF vorgelegt und bei 5°C Ethylchlorooxoacetat (5.1 mL, 45.8 mmol, 1.03 Äq.) zugetropft und die Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Essigsäureethylester gewaschen um einen gräulichen Feststoff zu erhalten (6.7 g, 32.3 mmol, 72 % Ausbeute, Literaturausbeute: 71.9 %). ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 1.31 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; ROCH_2CH_3), 4.30 (q, 2H; $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; ROCH_2CH_3), 6.83 (td, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.7, 1.3$ Hz; ArH), 6.83 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.1, 1.3$ Hz; ArH), 6.99 – 7.04 (m, 1H; ArH), 7.94 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0, 1.4$ Hz; ArH), 9.63 (s, 1H; NH), 10.25 ppm (s, 1H; OH); ^{13}C NMR

(101 MHz, DMSO- d_6) δ = 13.9, 62.7, 115.2, 119.2, 120.9, 124.7, 125.7, 147.6, 154.4, 160.6 ppm; EA: C₁₀H₁₁NO₄; berechnet: C, 57.41; H, 5.30; N, 6.70; gefunden: C, 57.34; H, 5.32; N, 6.75.



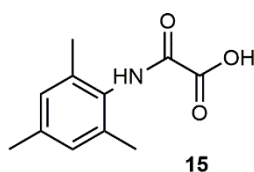
N-Methyl-N'-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (14); ausgehend von (**12**): Ohne Verwendung von Schutzgasatmosphäre wurden Oxalsäure-N-methylamidethylester (**12**) (1.25 g, 9.5 mmol, 1 Äq.) und 2-Aminophenol (1.25 g, 11.4 mmol, 1.2 Äq.) in Toluol (20 mL) vorgelegt und NEt₃ (2.6 mL, 19.1 mmol, 2 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen mit Essigsäureethylester versetzt. Die Reaktionslösung wurde mit 2 M HCl Lösung extrahiert und die vereinigten organischen Phasen nach der Extraktion mit gesättigter NaCl-Lösung über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde ab-rotiert und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten (1.7 g, 8.8 mmol, 92 % Ausbeute).

N-Methyl-N'-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (14); ausgehend von (**13**): Unter Schutzgasatmosphäre wurde Oxalsäure-N-(2-hydroxyphenyl)amidethylester (**13**) (0.86 g, 4.1 mmol, 1 Äq) in THF vorgelegt und bei 0 °C Methylamin (2 M in THF, 2.5 mL, 5 mmol, 1.2 Äq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen mit Essigsäureethylester versetzt und die vereinigten organischen Phasen nach der Extraktion mit gesättigter NaCl-Lösung über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als weißer Feststoff isoliert (0.82 g, 4.2 mmol, quant. Ausbeute). ¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 2.74 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz; NH-CH₃), 6.77 – 7.03 (m, 3H; ArH), 8.12 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0, 1.3$ Hz; ArH), 9.04 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz; CH₃-NH), 9.76 (s, 1H; NH), 10.35 ppm (s, 1H; OH); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ = 26.2, 114.9, 119.3, 119.4, 125.0, 125.1, 146.9, 157.2, 160.3 ppm; EA: C₉H₁₀N₂O₃; berechnet: C, 55.67; H, 5.19; N, 14.43; gefunden: C, 55.41; H, 5.20; N, 14.32.



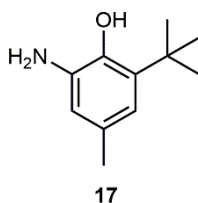
1-(Methyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium tetrafluorborat (L5OH·HBF₄): N-Methyl-N'-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (**14**) (1 g, 5.1 mmol) wurde langsam mit BH₃·THF

(1 M in THF, 41 mL, 41 mmol, 8 Äq.) zugetropft. Unter starker Gasentwicklung war ein sofortiger Farbwechsel von farblos nach gelb zu beobachten. Die gelbe Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt, wobei sich diese entfärbte. Nach dem Abkühlen wurde sehr langsam Methanol zugegeben, bis die starke Gasentwicklung aufhörte. 1.5 mL konzentrierte HCl wurde zugegeben und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde erneut in Methanol aufgenommen und wieder am Rotationsverdampfer abgezogen. Dieser Vorgang wurde weitere zwei Male wiederholt um das überschüssige Bor in Form von $B(OMe)_3$ aus der Reaktion zu entfernen. Der weiße, klebrige Rückstand wurde getrocknet und zu diesem 16 mL Triethylorthoformiat zugegeben. Die Suspension wurde für zehn Minuten auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde nach dem Abkühlen Diethylether zugegeben, wobei ein beiger Feststoff ausfiel, welcher nach dem Abfiltrieren im Vakuum getrocknet wurde (0.96 g, 4.5 mmol, 88 % Ausbeute). Für den Anionenaustausch wurde das Cl-Salz (0.2 g, 0.94 mmol, 1 Äq.) in Acetonitril suspendiert und $NaBF_4$ (0.11 g, 1.03 mmol, 1.1 Äq., gelöst in Methanol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit Na_2SO_4 versetzt und die Lösung abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der NHC-Ligand **L5** im Vakuum getrocknet. Da **L5** nur in DMSO oder H_2O vollständig löslich war, konnte keine weitere Aufreinigung stattfinden. 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ = 3.27 (s, 3H; CH_3), 4.02 (dd, 2H, J_{HH} = 12.1, 9.4 Hz; NHC- CH_2), 4.35 (dd, 2H, J_{HH} = 12.2, 9.3 Hz; NHC- CH_2), 6.86 – 6.92 (m, 1H; ArH), 7.12 – 7.29 (m, 3H; ArH), 9.11 (s, 1H; NHC-CH), 11.05 ppm (s, 1H; OH); ^{13}C NMR (101 MHz, $DMSO-d_6$) δ = 34.8, 49.7, 50.1, 116.9, 119.5, 122.4, 123.9, 128.0, 150.0, 157.3 ppm; ^{19}F NMR (376 MHz, $DMSO-d_6$) δ = -148.22, -148.28 ppm; HRMS (ESI) m/z berechnet für $C_{10}H_{13}N_2O$ [M] 177.1022, gefunden 177.1032.

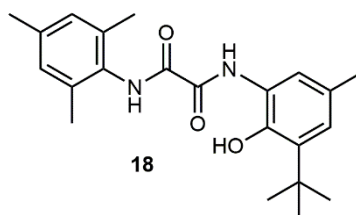


Oxalsäure-N-mesitylmonoamid (15): Fein pulverisiertes NaOH (1.4 g, 35.2 mmol, 3 Äq.) wurde in 200 mL Ethanol gelöst und zu dieser Lösung bei Raumtemperatur Oxalsäure-N-(2,4,6-trimethylphenyl)amidethylester (**10-2**) (2.76 g, 11.7 mmol, 1 Äq.) als Feststoff zugegeben. Nach kurzer Zeit konnte eine Niederschlagsbildung beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde für weitere zwei Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit einigen Tropfen verdünnter HCl-

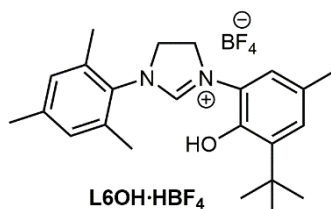
Lösung angesäuert und das Produkt als weißer Feststoff abfiltriert (2.19 g, 10.6 mmol, 90 % Ausbeute) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 2.19 (s, 6H; Mes- CH_3), 2.29 (s, 3H; Mes- CH_3), 6.93 (s, 2H; Mes), 8.50 ppm (s, 1H; NH); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 18.4, 21.1, 128.9, 129.4, 134.7, 138.6, 156.0, 159.9 ppm.



2-Amino-6-(t butyl)-4-methylphenol (17):^[174, 176] 2- t Butyl-4-methylphenol (20.04 g, 122 mmol, 1 Äq.) wurde in 200 mL Essigsäure vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Salpetersäure (7.73 mL, 122 mmol, 1 Äq.) wurde in 200 mL Essigsäure aufgenommen und über einen Tropftrichter langsam zur Phenollösung zugetropft. Es war ein sofortiger Farbumschlag von farblos nach gelb zu beobachten und ein kristalliner Feststoff fiel aus. Die Reaktionsmischung wurde für zwei Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend demin. H_2O zugegeben, wobei ein sehr gummiartiger Feststoff ausfiel. Dieser wurde in Dichlormethan aufgenommen, mit ges. NaCl-Lösung extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. 2-(t Butyl)-4-methyl-6-nitrophenol (**16**) wurde nach der Umkristallisation aus n -Hexan/EtOAc als orangener Feststoff isoliert und direkt weiter umgesetzt (15.4 g, 73 mmol, 50 % Ausbeute, Literaturausbeute: 51 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.41 (s, 9H; t Bu), 2.32 (s, 3H; CH_3), 7.38 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz; ArH), 7.77 – 7.80 (m, 1H; ArH), 11.41 ppm (bs, 1H, OH); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 20.8, 29.4, 35.6, 122.4, 128.7, 133.9, 136.3, 140.3, 153.2 ppm; EA: $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3$: berechnet: C, 63.14; H, 7.23; N, 6.69; gefunden: C, 63.09; H, 7.22; N, 6.59. Pd (10 % auf Aktivkohle, 0.5 g, 0.5 mmol Pd, 0.05 Äq.) und **16** (1.95 g, 9.3 mmol, 1 Äq.) wurden unter Schutzgas in 50 mL trockenem Methanol suspendiert und im Reaktor über Nacht unter 10 bar H_2 gerührt. Die Aktivkohle wurde über Celit abfiltriert, die rote Methanollösung unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand aus n -Pentan / Dichlormethan umkristallisiert (1.2 g, 6.7 mmol, 70 % Ausbeute, Literaturausbeute: 68 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.40 (s, 9H; t Bu), 2.23 (s, 3H; CH_3), 3.21 (bs, 2H; NH_2), 5.66 (bs, 1H; OH), 6.61 (s, 1H; ArH), 6.67 ppm (s, 1H; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 30.3, 31.7, 34.9, 115.7, 117.1, 132.8, 136.3, 142.8, 144.0 ppm.

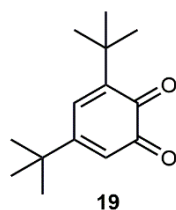


***N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(3-(*t*-butyl)-2-hydroxy-5-methylphenyl)-oxaldiamid (18):**^[174] In einem ausgeheizten Zweihalbkolben mit Gasableitungsrohr und Septum wurde Oxalsäure-*N*-mesitylmonoamid (**15**) (1.04 g, 5 mmol, 1 Äq.) in 50 mL trockenem THF gelöst und bei 0 °C zunächst 1-Hydroxybenzotriazol·H₂O (1.15 g, 7.5 mmol, 1.5 Äq) als Feststoff und anschließend *N,N*-Dizylohexylcarbodiimid (6 mL, 6 mmol, 1 M in Dichlormethan, 1.2 Äq.) zugegeben. Nach kurzer Zeit war die Ausbildung einer gelben Suspension zu beobachten. Nach einer Stunde bei 0 °C wurde 2-Amino-6-(*t*-butyl)-4-methylphenol (**17**) (0.9 g, 5. Mmol, 1 Äq.) als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. THF wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen und der weiße Feststoff mittels Filtration über einen Büchnertrichter isoliert. Das Filtrat wurde mit 10 %iger Zitronensäure (2x50 mL), 5 %iger NaHCO₃-Lösung (2x50 mL) und anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach der Umkristallisation aus *n*-Hexan als weißer Feststoff erhalten (1.1 g, 3 mmol, 60 % Ausbeute, Literatúrausbeute: 76 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.45 (s, 9H; *t*Bu), 2.22 (s, 6H; Mes-CH₃), 2.28 (s, 3H; Mes-CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃), 6.92 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz; ArH), 6.94 (s, 2H; Mes), 7.05 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz; ArH), 7.84 (bs, 1H; OH), 8.75 (s, 1H; NH) 9.51 ppm (s, 1H; NH); ¹³C NMR (101 MHz, CD₃CN) δ = 18.4, 20.9, 21.0, 30.1, 35.6, 123.1, 126.5, 126.9, 129.7, 130.5, 131.4, 136.2, 138.5, 140.4, 146.8, 159.0, 160.1 ppm.

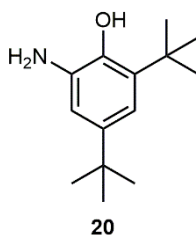


3-(3-(*t*-Butyl)-2-hydroxy-5-methylphenyl)-1-mesityl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluorborat (L6OH·HBF₄):^[174] 0.5 g **18** (1.4 mmol, 1 Äq.) wurde mit BH₃·THF (11 mL, 11 mmol, 1 M in THF, 8 Äq.) versetzt und über Nacht refluxiert. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig mit Methanol terminiert und mit 0.4 mL konzentrierter HCl versetzt. Methanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand erneut in Methanol aufgenommen und am

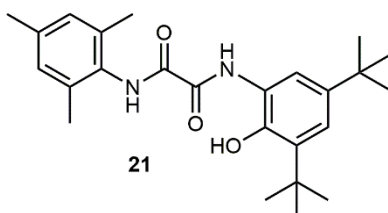
Rotationsverdampfer wieder entfernt. Der Vorgang wurde drei Mal wiederholt. Der weiße Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und anschließend 4 mL Triethylorthoformiat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für zehn Minuten bei 120 °C gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Dieser wurde mit Et₂O gewaschen und getrocknet. Das Chloridsalz wurde als weißer Feststoff erhalten (0.26 g, 0.7 mmol, 50 % Ausbeute, Literaturausbeute: 35 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.43 (s, 9H; ^tBu), 2.28 (s, 3H; Mes-CH₃), 2.31 (s, 3H; CH₃), 2.49 (s, 6H; Mes-CH₃), 4.39 – 4.51 (m, 2H; NHC-CH₂), 4.74 – 4.85 (m, 2H; NHC-CH₂), 6.78 (d, 1H, J_{HH} = 1.4 Hz; ArH), 6.97 (s, 2H; Mes), 7.11 (d, 1H, J_{HH} = 1.4 Hz; ArH), 8.41 (s, 1H; NHC-CH), 9.68 ppm (s, 1H; OH); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 17.6, 20.3, 20.6, 29.7, 34.8, 51.2, 51.6, 124.1, 126.7, 128.0, 129.1, 129.4, 131.2, 135.5, 139.3, 140.4, 147.9, 159.7 ppm. Das BF₄-Salz wurde in quantitativer Ausbeute mit NaBF₄ (1.5 Äq.) in Acetonitril / H₂O hergestellt. ¹⁹F NMR (376 MHz, DMSO-*d*₆) δ = -148.21, -148.26 ppm; HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₂₃H₃₁N₂O [M] 351.2431, gefunden 351.2409.



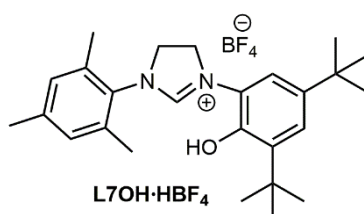
3,5-Di-^tbutyl-zyklohexa-3,5-dien-1,2-dion (19):^[177a, 177c] 3,5-Di-tert-butylbrenzcatechin (1.43 g, 6.4 mmol) wurde in 6 mL Essigsäure suspendiert. NaNO₂ (0.91 g, 13.2 mmol) wurde in 4 mL H₂O gelöst und portionsweise zur Essigsäuresuspension zugegeben. Die rote Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit demin. H₂O verdünnt und das Produkt als gelb-grüner Feststoff abfiltriert (1.4 g, 6.4 mmol, 99 % Ausbeute; entspricht Literatur-ausbeute). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.22 (s, 9H; ^tBu), 1.27 (s, 9H; ^tBu), 6.21 (d, 1H, J_{HH} = 2.3 Hz; ArH), 6.93 ppm (s, 1H, J_{HH} = 2.3 Hz; ArH); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 28.0, 29.4, 35.6, 36.2, 122.3, 133.6, 150.1, 163.4, 180.2, 181.3 ppm.



2-Amino-4,6-di-^tbutylphenol (20).^[177b, 177c] 3,5-Di-tert-butyl-*o*-benzoquinon (19) (1.41 g, 6.4 mmol) wurde in 35 mL Methanol vorgelegt und 19 mL NH₄OH (aq. 25 % NH₃) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 Minuten gerührt, wobei ein Farbumschlag von rot nach gelb zu beobachten war. 0.24 g (6.4 mmol) NaBH₄ wurde portionsweise zugegeben, wobei ein Feststoff ausfiel. Nach beendeter Zugabe wurde dieser filtriert, in Chloroform gelöst und mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit kaltem *n*-Pentan gewaschen. Das Produkt wurde nach der Trocknung im Vakuum als gelber Feststoff erhalten (0.914.1 mmol, 64 % Ausbeute). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.28 (s, 9H; ^tBu), 1.42 (s, 9H; ^tBu), 3.20 (bs, 2H; NH₂), 5.80 (s, 1H; OH), 6.81 (d, 1H, *J*_{HH} = 2.3 Hz; ArH), 6.92 ppm (d, 1H, *J*_{HH} = 2.3 Hz; ArH); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 21.1, 30.0, 34.5, 118.7, 120.5, 129.5, 133.7, 137.1, 143.7 ppm.

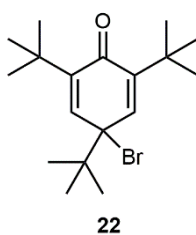


***N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(3,5-di-^tbutyl-2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (21)**: Verbindung **21** wurde analog zur Synthese von **18** hergestellt und als gelber Feststoff isoliert (1.1 g, 2.7 mmol, 70 % Ausbeute). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.31 (s, 9H; ^tBu), 1.47 (s, 9H; ^tBu), 2.23 (s, 6H; Mes-CH₃), 2.31 (s, 3H; Mes-CH₃), 6.95 (s, 2H; Mes), 7.06 (d, 1H, *J*_{HH} = 2.3 Hz; ArH), 7.30 (d, 1H, *J*_{HH} = 2.3 Hz; ArH), 7.99 (bs, 1H; OH), 8.80 (s, 1H; NH), 9.56 ppm (s, 1H; NH); ¹³C NMR (101 MHz, CD₃CN) δ = 18.4, 21.0, 30.0, 31.7, 35.1, 36.0, 120.3, 123.4, 125.9, 129.7, 131.5, 136.3, 138.5, 139.8, 143.8, 147.0, 158.9, 160.2 ppm; EA: C₂₅H₃₄N₂O₃; berechnet: C, 73.14; H, 8.35; N, 6.82; gefunden: C, 72.77; H, 8.48; N, 6.95.

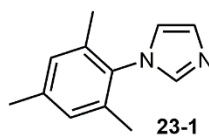


3-(3,5-(Di-^tbutyl)-2-hydroxyphenyl-1-Mesityl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluorborat (L7OH·HBF₄): *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(3,5-di-^tbutyl-2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (**21**) (1 g, 2.4 mmol, 1 Äq.) wurde in einem 250 mL Schlenkcolben vorgelegt und langsam BH₃·THF (1 M in

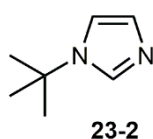
THF, 19.5 mL, 19.5 mmol, 8 Äq.) zugetropft. Unter starker Gasentwicklung war ein sofortiger Farbwechsel von farblos nach gelb zu beobachten. Die gelbe Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt, wobei sich diese entfärbte. Nach dem Abkühlen wurde sehr langsam Methanol zugegeben, bis die starke Gasentwicklung aufhörte. 1 mL konzentrierte HCl wurde zugegeben und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde erneut in Methanol aufgenommen und wieder am Rotationsverdampfer abgezogen. Dieser Vorgang wurde weitere zwei Male wiederholt um das überschüssige Bor in Form von B(OMe)₃ aus der Reaktion zu entfernen. Der weiße, klebrige Rückstand wurde getrocknet und zu diesem 8 mL Triethylorthoformiat zugegeben. Die Suspension wurde für zehn Minuten auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde nach dem Abkühlen Diethylether zugegeben, wobei ein orangener Feststoff ausfiel, welcher aus Dichlormethan / *n*-Pentan umkristallisiert wurde um das Cl-Salz als weißen Feststoff zu erhalten (0.47 g, 1.1 mmol, 45 % Ausbeute). Der Anionenaustausch erfolgte mit NaBF₄ in Acetonitril/H₂O. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.30 (s, 9H; ^tBu), 1.40 (s, 9H; ^tBu), 2.30 (s, 3H; Mes-CH₃), 2.44 (s, 6H; s, 3H; Mes-CH₃), 4.43 (dd, 2H, J_{HH} = 12.1, 9.3 Hz; NHC-CH₂), 4.78 (dd, 2H, J_{HH} = 12.1, 9.2 Hz; NHC-CH₂), 6.95 (s, 2H; Mes), 7.00 (d, 1H, J_{HH} = 2.4 Hz; ArH), 7.34 (d, 1H, J_{HH} = 2.4 Hz; ArH), 8.31 (s, 1H; NHC-CH), 8.87 ppm (s, 1H; OH); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 18.5, 21.2, 30.1, 31.6, 34.6, 35.9, 51.5, 52.3, 117.8, 125.2, 127.2, 130.2, 130.7, 135.7, 140.7, 143.9, 144.0, 148.0, 158.7 ppm; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ = -152.43, -152.48 ppm; HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₂₆H₃₇N₂O [M] 393.2900, gefunden 393.2867.



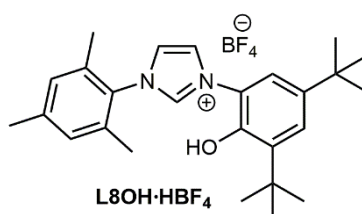
4-Brom-2,4,6-tri-^tbutylzyklohexa-2,5-dien-1-on (22).^[261] 2,4,6-Tri-^tButylphenol (5.38 g, 20.5 mmol) wurde in Methanol / Eisessig (40 mL, 1:1) vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Br₂ (1.4 mL, 26.7 mmol, 1.3 Äq.) wurde langsam zugetropft und nach vollendeter Zugabe 50 mL demin. H₂O zugegeben. Der Feststoff wurde abfiltriert, in Petrolether aufgenommen und mit 10 %iger Natriumthiosulfat- und anschließend gesättigter NaHCO₃-Lösung extrahiert. Die Lösung wurde über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als gelber Feststoff erhalten (6.23 g, 18.3 mmol, 89 % Ausbeute). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.13 (s, 9H; ^tBu), 1.24 (s, 18H; ^tBu), 6.91 ppm (s, 2H; ArH). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 26.8, 29.7, 35.4, 40.5, 73.3, 140.5, 145.6, 185.2 ppm.



1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1H-imidazol (23-1):^[178] Verbindung **23-1** wurde entsprechend der Literatur hergestellt, mittels Sublimation bei 90 °C aufgereinigt und als weißer Feststoff isoliert (5.6 g, 30 mmol, 72 % Ausbeute, Literaturausbeute: 75 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 1.98 (s, 6H; Mes-CH₃), 2.33 (s, 3H; Mes-CH₃), 6.89 – 6.92 (s, 1H; CH=CH), 6.98 (s, 2H; Mes), 7.15 – 7.18 (s, 1H; CH=CH), 7.39 ppm (s, 1H; CH). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 17.6, 21.3, 120.7, 129.4, 129.6, 134.0, 135.9, 137.9, 139.3 ppm.



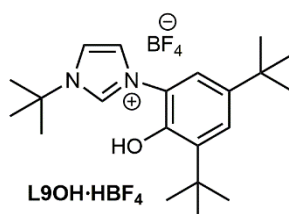
1-(^tButyl)-1H-imidazol (23-2):^[179] Verbindung **23-2** wurde entsprechend der Literatur hergestellt. Das Produkt wurde als gelbliches Öl erhalten (7.6 g, 61 mmol, 60 % Ausbeute, Literaturausbeute: 70 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 1.56 (s, 9H; ^tBu), 7.05 – 7.09 (m, 2H; CH=CH), 7.62 ppm (s, 1H; NHC-CH). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 30.7, 116.8, 128.9, 134.7 ppm.



3-(3,5-Di-^tbutyl-2-hydroxyphenyl)-1-mesityl-1H-imidazol-3-ium tetrafluorborat

(L8OH·HBF₄):^[180] Eine Mischung aus 4-Brom-2,4,6-tri-^tbutylzyklohexa-2,5-dien-1-on (**22**) (2.86 g, 8.4 mmol, 1 Äq.), 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1H-imidazol (**23-1**) (3.1 g, 16.8 mmol, 2 Äq.) und Ethylenglykol (0.47 mL, 8.4 mmol, 1 Äq.) wurde über Nacht bei 135 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 20 mL einer 3 M wässrigen HBr-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 30 Minuten stark gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der rote, gummiartige Rückstand abwechselnd mit demin. H₂O und *n*-Hexan gewaschen, wobei ein bräunlicher Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde abfiltriert, in Dichlormethan aufgenommen und organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als weißer Feststoff erhalten (0.75 g, 1.6 mmol, 19 % Aus-

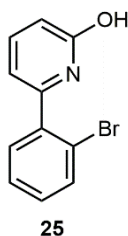
beute, Literatursausbeute: 20 %). (3,5-Di-^tbutyl-2-hydroxyphenyl)-1-mesityl-1*H*-imidazol-3-ium bromid (0.5 g, 1.1 mmol, 1 Äq.) wurde in Acetonitril gelöst und NaBF₄ (0.17 g, 1.6 mmol, 1,5 Äq.), gelöst in demineralisiertem H₂O, zugegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Acetonitril am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Das BF₄-Salz wurde als weißer Feststoff erhalten. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 1.36 (s, 9H, ^tBu), 1.47 (s, 9H, ^tBu), 2.24 (s, 6H; Mes-CH₃), 2.37 (s, 3H; Mes-CH₃), 7.09 (s, 2H; Mes), 7.21 (d, 1H, J_{HH} = 2.4 Hz; CH=CH), 7.35 (t, 1H, J_{HH} = 1.7 Hz; ArH), 7.55 (d, 1H, J_{HH} = 2.4 Hz; CH=CH), 7.61 (t, 1H, J_{HH} = 1.7 Hz; ArH), 9.61 (s, 1H; OH), 10.24 ppm (t, 1H, J_{HH} = 1.5 Hz; NHC-CH); ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 18.2, 21.4, 30.4, 31.6, 35.1, 36.2, 199.9, 123.3, 124.4, 126.8, 128.8, 130.3, 131.3, 135.2, 139.4, 141.9, 145.4, 145.7, 147.1 ppm; ¹⁹F NMR (376 MHz, CD₂Cl₂) δ = -151.77, -151.82 ppm; HRMS (ESI) *m/z* berechnet für C₂₆H₃₅N₂O [M] 391.2744, gefunden 391.2719.



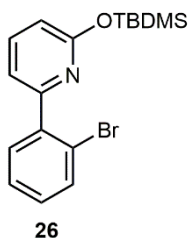
3-(3,5-Di-^tbutyl-2-hydroxyphenyl)-1-^tbutyl-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluorborat (L9OH·HBF₄).^[180]

Analog zur Synthese von **L8** wurde eine Mischung aus 4-Brom-2,4,6-tri-^tbutylzyklohexa-2,5-dien-1-on (**22**) (2.45 g, 7.2 mmol, 1 Äq.), 1-(^tButyl)-1*H*-imidazol (**23-2**) (1.78 g, 14.4 mmol, 2 Äq.) und Ethylenglykol (0.4 mL, 7.2 mmol, 1 Äq.) über Nacht bei 135 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 18 mL einer 3 M aq. HBr-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 30 Minuten stark gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der rote, gummiartige Rückstand abwechselnd mit demin. H₂O und *n*-Hexan gewaschen, wobei ein bräunlicher Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde abfiltriert, in Dichlormethan aufgenommen und die Dichlormethan-Lösung über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als grülicher Feststoff erhalten (0.53 g, 1.3 mmol, 18 % Ausbeute, Literatursausbeute: 19 %). 3-(3,5-Di-^tbutyl-2-hydroxyphenyl)-1-^tbutyl-1*H*-imidazol-3-ium bromid (0.5 g, 1.2 mmol, 1 Äq.) wurde in Acetonitril gelöst und NaBF₄ (0.2 g, 1.8 mmol, 1,5 Äq.), gelöst in H₂O, zugegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Acetonitril am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit ges. NaCl-Lösung extrahiert. Das BF₄-Salz wurde als weißer Feststoff erhalten. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 1.32 (s, 9H, ^tBu), 1.43 (s, 9H, ^tBu), 1.74 (s, 9H; ^tBu), 6.73 (bs, 1H; OH), 7.10 (d, 1H, J_{HH} = 2.4 Hz; CH=CH), 7.46 – 7.48 (m, 1H; ArH), 7.52 (d, 1H, J_{HH} = 2.4 Hz; CH=CH), 7.55 (t,

1H; $J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$; ArH), 8.65 ppm (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$; CH₃-CH); ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 29.9, 30.0, 31.6, 35.0, 36.0, 61.6, 120.3, 120.9, 124.9, 125.7, 127.1, 134.6, 142.0, 145.1, 147.2 \text{ ppm}$; ¹⁹F NMR (376 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = -151.47, -151.53 \text{ ppm}$; HRMS (ESI) m/z berechnet für C₂₁H₃₃N₂O [M] 329.2587, gefunden 329.2549.

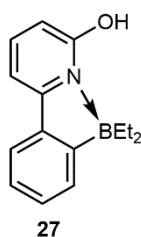


6-(2-Bromophenyl)pyridin-2-ol (25): 6-Bromopyridin-2-ol (1.19 g, 6.8 mmol, 1 Äq.) und Pd(PPh₃)₄ (66 mg, 0.06 mmol) wurden in einem 250 mL Schlenkkolben vorgelegt und 20 mL Toluol zugegeben. Die Suspension wurde 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt. 2-Bromophenylboronsäure (1.78 g, 8.9 mmol, 1.3 Äq.) wurde in 20 mL entgastem Ethanol gelöst und zur Suspension zugegeben. Nach weiteren 15 Min. Rühren wurde zur Reaktionsmischung eine wässrige 2 M Na₂CO₃ Lösung (1.45 g, 13.7 mmol, 2 Äq.) dazugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die wässrige Phase mit Essigsäureethylester gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der ölige gelbe Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, wobei das Produkt als weißer Feststoff ausfiel (1.08 g, 4.3 mmol, 63 % Ausbeute). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) $\delta = 6.23 \text{ (d, 1H, } J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz; ArH)}, 6.38 \text{ (dd, 1H, } J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz; ArH)}, 7.37 - 7.54 \text{ (m, 4H; ArH)}, 7.70 - 7.77 \text{ (m, 1H; ArH)}, 11.68 \text{ ppm (s, 1H; OH)}$; ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) $\delta = 107.1, 117.9, 121.7, 127.7, 131.0, 131.2, 132.8, 136.1, 140.4, 147.1, 162.6 \text{ ppm}$; EA: C₁₁H₈BrNO; berechnet: C, 52.83; H, 3.22; N, 5.60; gefunden: C, 52.77; H, 3.24; N, 5.58.

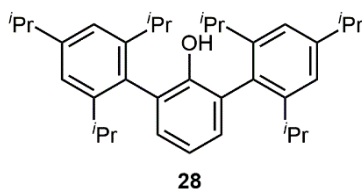


2-(2-Bromophenyl)-6-((tert-butyl)dimethylsilyloxy)pyridin (26):^[262] 1.14 g (4.6 mmol) 6-(2-Bromophenyl)pyridin-2-ol (25) und 0.47 g (6.7 mmol, 1.5 Äq.) Imidazol wurden in 8 mL DMF vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. TBDMS-Cl (0.83 g, 5.5 mol, 1.2 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von zwei Stunden auf Raumtemperatur unter Rühren aufgewärmt. Die

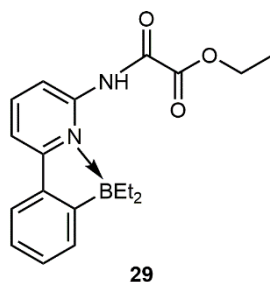
Reaktionsmischung wurde mit Diethylether extrahiert und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan / EtOAc 20:1) aufgereinigt und das Produkt als gelbes Öl erhalten (1.17 g, 3.2 mmol, Ausbeute: 73 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 0.34 (s, 6H; Si-(CH_3)₃), 1.00 (s, 9H; Si-^tBu), 6.69 (dd, 1H, J_{HH} = 8.1, 0.7 Hz; ArH), 7.18 (dd, 1H, J_{HH} = 7.4, 0.7 Hz; ArH), 7.22 (ddd, 1H, J_{HH} = 8.0, 7.4, 1.8 Hz; ArH), 7.38 (td, 1H, J_{HH} = 7.5, 1.2 Hz; ArH), 7.51 (dd, 1H, J_{HH} = 7.7, 1.7 Hz; ArH), 7.62 (dd, 1H, J_{HH} = 8.1, 7.5 Hz; ArH), 7.66 ppm (dd, 1H, J_{HH} = 8.0, 1.1 Hz; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = -3.9, 18.2, 26.0, 111.8, 117.7, 121.8, 127.4, 129.4, 131.6, 133.4, 138.8, 141.3, 156.0, 162.4 ppm.



6-(2-Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-ol (27): 1.14 g (3.1 mmol) **26** wurden in Diethylether vorgelegt, auf -78 °C abgekühlt und *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 2.4 mL, 3.8 mmol, 1.2 Äq.) zugetropft. Die gelbe Lösung wurde eine Stunde bei -78 °C gerührt und anschließend Diethyl-methoxyboran (4 M in THF, 1.6 mL, 6.3 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch in Essigsäureethylester aufgenommen und mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Pentan / Essigsäureethylester 10:1) aufgereinigt, wobei ein gelbes Öl erhalten wurde (0.4 g, 1.7 mmol, 53 %). ^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6) δ = 0.35 (t, 6H, J_{HH} = 7.7 Hz; $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.74 – 0.86 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.90 – 1.04 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 6.88 (dd, 1H, J_{HH} = 8.2, 0.9 Hz; ArH), 7.21 (ddd, 1H, J_{HH} = 7.6, 5.6, 1.2 Hz; ArH), 7.33 (td, 1H, J_{HH} = 7.2, 1.0 Hz; ArH), 7.47 – 7.50 (m, 1H; ArH), 7.66 (dd, 1H, J_{HH} = 7.7, 0.9 Hz; ArH), 7.87 (dt, 1H, J_{HH} = 7.7, 0.9 Hz; ArH), 7.99 (dd, 1H, J_{HH} = 8.1, 7.7 Hz; ArH), 11.0 ppm (s, 1H; OH); ^{13}C NMR (101 MHz, Aceton- d_6) δ = 10.6, 14.5, 108.5, 109.3, 122.0, 125.6, 129.6, 130.2, 137.9, 143.5, 158.1, 162.3 ppm.

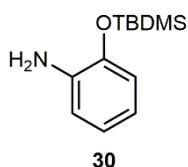


2,6-Trip₂C₆H₃I wurde entsprechend der Literatur^[263] synthetisiert. **2,6-Trip₂C₆H₃OH (HIPTO, 28)**:^[264] 4 g 2,6-Trip₂C₆H₃I (6.6 mmol, 1 Äq.) wurde in Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur *n*-BuLi (3.9 mL, 9.9 mmol, 1.5 Äq., 2.5 M in *n*-Hexan) zugetropft. Die Lösung färbte sich kurzzeitig gelb, wobei die gelbe Färbung wieder verschwand. Nach zwei Stunden wurde die Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt und über einen Zeitraum von einer Stunde Nitrobenzol (3.37 mL, 0.03 mol, 5 Äq.) zugetropft. Hierbei war ein Farbumschlag zu dunkelgrün zu beobachten. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung weitere zehn Minuten gerührt und ebenfalls bei -78 °C trockenes Methanol (100 mL) über einen Zeitraum von drei Stunden zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde zehn Minuten bei -78 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von demineralisiertem Wasser (ca 120 mL) wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der orangene Rückstand wurde bei 100 °C im Vakuum getrocknet um überschüssiges Nitrobenzol zu entfernen. Anschließend wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (*n*-Pentan / Et₂O 100:1) aufgereinigt (2.29 g, 4.6 mmol, Ausbeute: 70 %, Literatúrausbeute: 75 %). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 1.22 (d, 12H; *J*_{HH} = 6.9 Hz; Dipp-CH₃), 1.25 (d, 12H; *J*_{HH} = 6.9 Hz; Dipp-CH₃), 1.28 (d, 12H; *J*_{HH} = 6.9 Hz; Dipp-CH₃), 2.85 (sept, 2H, *J*_{HH} = 6.9 Hz; Dipp-CH), 3.02 (sept, 4H, *J*_{HH} = 6.9 Hz; Dipp-CH), 4.55 (s, 1H; OH), 6.89 (dd, 1H, *J*_{HH} = 7.8, 7.1 Hz; ArH), 7.07 (d, 2H, *J*_{HH} = 7.5 Hz; ArH), 7.23 ppm (s, 4H; Ar-CH₃); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ = 24.3, 24.4, 24.5, 31.2, 34.8, 120.5, 121.4, 127.2, 130.6, 131.8, 148.2, 149.2, 151.7 ppm.



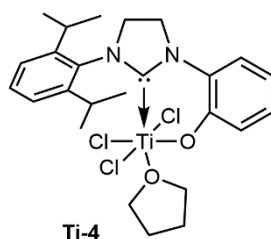
Oxalsäure-N-(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyridin-2-yl)amidethylester (29): 6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-amin (**7**) (1 g, 4.2 mmol, 1 Äq.) wurde zusammen mit NEt₃ (0.58 mL, 4.2 mmol, 1 Äq.) in 15 mL THF gelöst. 0.47 mL Ethylchlorooxoacetat (4.2 mmol, 1 Äq.) wurden bei 0 °C langsam zugetropft, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag bildete. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 2 M HCl-Lösung gewaschen und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung ge-

waschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wurde der gelbe Rückstand aus Dichlormethan / *n*-Pentan umkristallisiert um das Produkt als weißen Feststoff zu erhalten (0.79 g, 56 % Ausbeute). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.34 (t, 6H, *J*_{HH} = 7.7 Hz; CH₂-CH₃), 0.90 (dq, 2H, *J*_{HH} = 14.8, 7.5 Hz; CH₂-CH₃), 1.04 (dq, 2H, *J*_{HH} = 15.5, 7.8 Hz; CH₂-CH₃), 1.50 (t, 3H, *J*_{HH} = 7.2 Hz; O-CH₂-CH₃), 4.52 (q, 2H, *J*_{HH} = 7.2 Hz; O-CH₂-CH₃), 7.30 (td, 1H, *J*_{HH} = 7.5, 1.0 Hz; ArH), 7.44 (td, 1H, *J*_{HH} = 7.3, 0.7 Hz; ArH), 7.58 (d, 1H, *J*_{HH} = 7.3 Hz; ArH), 7.77 (dd, 1H, *J*_{HH} = 7.9, 0.7 Hz; ArH), 7.80 (d, 1H, *J*_{HH} = 7.7 Hz; ArH), 8.02 (t, 1H, *J*_{HH} = 8.1 Hz; ArH), 8.36 (dd, 1H, *J*_{HH} = 8.2, 0.7 Hz; ArH), 10.49 ppm (s, 1H; NH); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 9.8, 14.1, 14.6, 64.5, 111.6, 113.6, 121.4, 125.7, 129.2, 130.6, 136.3, 141.9, 146.6, 154.2, 158.1, 159.4 ppm; EA: C₁₉H₂₃BN₂O₃; berechnet: C, 67.47; H, 6.85; N, 8.28; gefunden: C, 67.46; H, 6.94; N, 8.37.

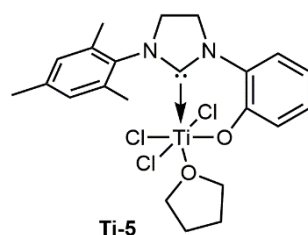


2-((^tButyldimethylsilyloxy)anilin (30):^[262] 1.03 g (9.4 mmol) 2-Aminophenol und 0.96 g (14.1 mmol, 1.5 Äq.) Imidazol wurden in 15 mL DMF vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. TBDMS-Cl (1.7 g, 11.3 mol, 1.2 Äq.) wurde portionsweise zugegeben und die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von zwei Stunden auf Raumtemperatur unter Rühren aufgewärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit Diethylether extrahiert und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan / EtOAc 20:1) aufgereinigt und das Produkt als gelbes Öl erhalten (1.74 g, 7.8 mmol, Ausbeute: 83 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.27 (s, 6H; Si-(CH₃)₃), 1.05 (s, 9H; Si-^tBu), 3.72 (bs, 2H; NH₂), 6.65 (ddd, 1H, *J*_{HH} = 8.0, 7.2, 1.8 Hz; ArH), 6.72 – 6.84 ppm (m, 3H, ArH); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = -4.1, 18.4, 26.0, 115.8, 118.5, 118.6, 121.9, 138.2, 143.0 ppm.

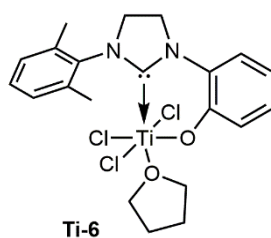
III.2.2.2 Synthese der Ti-NHC-Komplexe



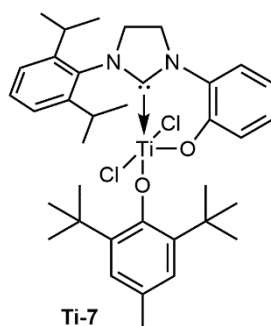
Komplex Ti-4: $\text{L1OH}\cdot\text{HBF}_4$ (20 mg, 0.05 mmol, 1 Äq.) wurde in 0.5 mL THF gelöst und auf -37°C abgekühlt. LiHMDS (17 mg, 0.1 mmol, 2.1 Äq.) wurde als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbliche Lösung wurde über Celit gefiltert und erneut auf -37°C abgekühlt. $\text{TiCl}_4\cdot 2\text{THF}$ (20.2 mg, 0.06 mmol, 1 Äq.) wurde in THF gelöst und bei -37°C der deprotonierte NHC-Ligand in THF zugetropft. Es war ein sofortiger Farbwechsel von gelb nach dunkelrot zu beobachten. Nach drei Stunden Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und über Celit filtriert. Orange rote Kristalle des *ansa*-Komplexes **Ti-4** konnten durch Umkristallisation aus Toluol erhalten werden (17 mg, 0.03 mmol, kristallisiert mit einem Molekül Toluol aus, Ausbeute 55 %). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.10$ (d, 6H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz; Dipp- CH_3), 1.12 – 1.17 (m, 4H; THF), 1.79 (d, 6H, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz; Dipp- CH_3), 2.93 – 3.02 (m, 2H; NHC- CH_2), 3.17 – 3.26 (m, 2H; NHC- CH_2), 3.30 – 3.41 (m, 2H; Dipp- CH), 4.13 – 4.29 (m, 4H; THF), 6.40 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.2, 1.3$ Hz; ArH), 6.77 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.9, 1.5$ Hz; ArH), 6.79 – 6.84 (m, 1H; ArH), 6.91 – 6.97 (m, 1H; ArH), 6.99 – 7.044 (m, 1H; ArH), 7.22 – 7.29 ppm (m, 2H; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6 / \text{CD}_3\text{CN}$) $\delta = 18.2, 25.6, 48.4, 51.6, 67.7$ (THF), 114.4, 117.7, 123.6, 125.2, 128.8, 129.8, 125.8, 137.7, 138.1, 154.9, 204.4 ppm; EA: $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}$; berechnet: C, 54.82; H, 6.07; N, 5.11; gefunden: C, 54.50; H, 6.11; N, 5.42.



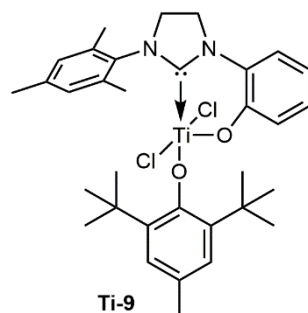
Komplex Ti-5: $\text{L2OH}\cdot\text{HBF}_4$ (37 mg, 0.1 mmol, 1 Äq.) wurde in THF suspendiert und auf -37°C abgekühlt. LiHMDS (35 mg, 0.2 mmol, 2.1 Äq.) wurde als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine gelbliche Lösung entstand. Die Lösung wurde über Celit gefiltert und erneut auf -37°C abgekühlt. $\text{TiCl}_4\cdot 2\text{THF}$ (43 mg, 0.13 mmol, 1 Äq.) wurde in THF gelöst und bei -37°C der deprotonierte NHC-Ligand in THF zugetropft. Es war ein sofortiger Farbwechsel von gelb nach dunkelrot zu beobachten. Nach drei Stunden Reaktionszeit fiel das rote Produkt **Ti-5** aus THF aus und konnte mittels einer Fritte aus der Reaktionslösung abgetrennt werden. (42 mg, 0.08 mmol, 83 % Ausbeute). ^1H NMR (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6 / \text{CD}_3\text{CN}$) $\delta = 1.99 - 2.07$ (m, 4H; THF), 2.47 (s, 3H; Mes- CH_3), 2.60 (s, 6H; Mes- CH_3), 3.76 – 3.90 (m, 4H; THF), 3.88– 4.02 (m, 2H; NHC- CH_2), 4.20– 4.36 (m, 2H; NHC- CH_2), 6.89– 7.13 (m, 2H; ArH), 7.19– 7.38 (m, 3H; ArH), 7.49– 7.59 ppm (m, 2H, ArH); EA: $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}$; berechnet: C, 52.25; H, 5.38; N, 5.54; gefunden: C, 52.19; H, 5.61; N, 5.10. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von Komplex **Ti-5** war keine ^{13}C NMR Messung möglich.



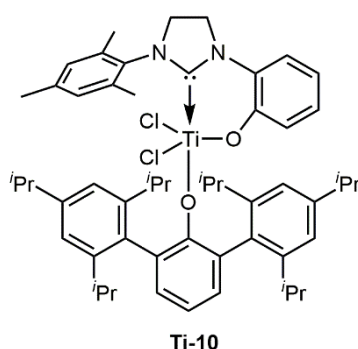
Komplex Ti-6: Die Synthese von **Ti-6** erfolgte analog zur Synthese von **Ti-5**. Das rote Produkt fällt während der Reaktion aus THF aus und kann mittels Filtration abgetrennt werden. (80 % Ausbeute). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 / CD_3CN) δ = 1.80 – 1.94 (m, 4H; THF), 2.53 (s, 6H; CH_3), 3.65 – 3.84 (m, 4H; THF), 3.85 – 4.00 (m, 2H; NHC- CH_2), 4.18 – 4.38 (m, 2H; NHC- CH_2), 6.69–7.05 (m, 1H; *ArH*), 7.07–7.42 ppm (m, 6H; *ArH*); EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}$; berechnet: C, 51.30; H, 5.13, N, 5.70; gefunden: C, 51.39; H, 5.20; N: 5.73. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von Komplex **Ti-6** war keine ^{13}C NMR Messung möglich.



Komplex Ti-7: 28 mg Butylhydroxytoluol (0.13 mmol, 1 Äq.) wurden in 1 mL Et_2O gelöst und bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ $n\text{-BuLi}$ (0.1 mL, 0.19 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben. Der weiße Niederschlag wurde nach einer Stunde filtriert, getrocknet und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Lithium-2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenolat wurde in Toluol gelöst und bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Toluolsuspension von **Ti-4** (81 mg, 0.13 mmol, 1 Äq.) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine klare, dunkelrote Lösung bildete. Diese wurde über Celit filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **Ti-7** wurde als dunkelroter Feststoff isoliert (27 mg, 0.04 mmol, 32 % Ausbeute). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 0.99 (d, 6H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz; Dipp- CH_3), 1.50 (d, 6H, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz; Dipp- CH_3), 1.62 (s, 18H; ^tBu), 2.22 (s, 3H; CH_3), 3.05 (dd, 2H; $J_{\text{HH}} = 11.5, 8.5$ Hz; NHC- CH_2), 3.27 (dd, 2H; $J_{\text{HH}} = 11.9, 8.8$ Hz; NHC- CH_2), 3.47 (sept, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz; Dipp- CH), 6.44 (dd, 2H; $J_{\text{HH}} = 7.9, 1.8$ Hz; *ArH*), 6.79 – 6.87 (m, 2H; *ArH*), 7.01 – 7.04 (m, 1H; *ArH*), 7.10–7.14 (m, 4H; *ArH*), 7.18 – 7.22 ppm (m, 2H; *ArH*); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 14.3, 21.7, 22.7, 23.3, 27.6, 29.0, 30.5, 32.6, 35.5, 48.0, 53.0, 116.3, 117.6, 123.4, 124.1, 124.8, 126.0, 130.3, 131.3, 134.1, 135.0, 141.5, 148.2, 157.3, 165.1, 211.5 ppm.

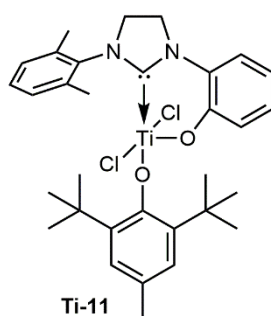


Komplex Ti-9: 34 mg Butylhydroxytoluol (0.15 mmol, 1 Äq.) wurden in 1 mL Et₂O gelöst und bei -37 °C *n*-BuLi (0.1 mL, 0.23 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben. Der weiße Niederschlag wurde nach einer Stunde filtriert, getrocknet und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Lithium-2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenolat wurde in Toluol gelöst und bei -37 °C zu einer Toluolsuspension von **Ti-5** (76 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen, wobei sich eine klare, dunkelrote Lösung bildete. Diese wurde über Celit filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Rote Kristalle konnten über Nacht aus Dichlormethan / *n*-Pentan erhalten werden (67 mg, 0.11 mmol, Ausbeute: 72 %). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 1.65 (s, 18H; ^tBu), 2.12 (s, 3H; BHT-CH₃), 2.23 (s, 3H; Mes-CH₃), 2.37 (s, 6H; Mes-CH₃), 2.88 – 3.03 (m, 4H; NHC-CH₂), 6.37 (dd, 1H, J_{HH} = 7.8, 1.8 Hz; ArH), 6.75 (s, 2H; Mes), 6.77 – 6.86 (m, 2H; ArH), 6.99 – 7.04 (m, 1H; ArH), 7.14 ppm (s, 2H; BHT); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ = 19.4, 20.9, 21.7, 32.8, 35.6, 47.8, 50.3, 116.4, 117.3, 123.4, 123.9, 126.1, 129.9, 131.3, 134.1, 134.9, 137.0, 138.9, 141.6, 157.3, 165.3, 210.6 ppm; EA: C₃₃H₄₂Cl₂N₂O₂Ti; berechnet: C, 64.19; H, 6.86; N, 4.54; gefunden: C, 63.01; H, 6.70; N, 4.35. Trotz mehrfacher Bemühungen war es nicht möglich, die entsprechende C-Analyse zu erhalten.

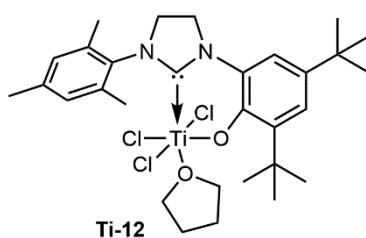


Komplex Ti-10: 60 mg (0.12 mmol, 1 Äq.) HIPTO wurden in Diethylether gelöst und auf -37 °C abgekühlt. *n*-BuLi (0.07 mL, 0.18 mmol, 1.5 Äq., 2.5 M in *n*-Hexan) wurde zugetropft und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Diethylether wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand aus *n*-Pentan umkristallisiert. **Ti-5** (60 mg, 0.12 mmol, 1 Äq.) wurde in Toluol suspendiert und bei -37 °C der deprotonierte HIPTO Ligand in Toluol zugegeben. Die Suspension färbte sich nach

einer Stunde dunkelorange. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht rühren gelassen und anschließend über Celit gefiltert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der orangene Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen, um nicht abreagiertes HIPTO zu entfernen, und getrocknet. **Ti-10** wurde als orangener Feststoff isoliert (65 mg, 0.07 mmol, Ausbeute: 60 %). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 1.22 (d, 12H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz; Dipp- CH_3), 1.39 (d, 12H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz; Dipp- CH_3), 1.42 (d, 12H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz; Dipp- CH_3), 2.18 (s, 6H; Mes- CH_3), 2.24 (s, 3H; Mes- CH_3), 2.69 – 2.83 (m, 4H; NHC- CH_2), 2.98 (sept, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz; Dipp- CH), 3.28 (sept, 4H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz; Dipp- CH), 6.17 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.2, 1.3$ Hz; ArH), 6.61 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.1, 1.5$ Hz; ArH), 6.67 – 6.76 (m, 1H; ArH), 6.80 (s, 2H; Mes), 6.88 – 6.97 (m, 2H; ArH), 7.21 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; ArH), 7.25 ppm (s, 4H; Ar- CH_3); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 19.2, 21.1, 24.0, 24.6, 26.2, 31.3, 35.0, 46.9, 50.7, 116.5, 117.3, 120.8, 121.8, 122.6, 123.3, 129.8, 131.4, 132.4, 133.1, 135.1, 135.7, 136.3, 138.4, 147.7, 148.1, 156.0, 164.4, 210.8 ppm; EA: $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}$; berechnet: C, 72.39; H, 7.65; N, 3.13; gefunden: C, 72.23; H, 8.10; N, 2.95.

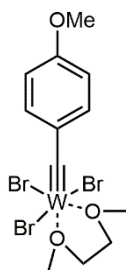


Komplex Ti-11: Die Synthese von **Ti-11** erfolgte analog zur Synthese von **Ti-7** und **Ti-9** (47 mg, 0.08 mmol, 46 % Ausbeute). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 1.64 (s, 18H; ^tBu), 2.23 (s, 3H; BHT- CH_3), 2.36 (s, 6H; CH_3), 2.85 – 3.01 (m, 4H; NHC- CH_2), 6.37 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.7, 1.9$ Hz; ArH); 6.77 – 6.87 (m, 2H; ArH), 6.89 – 6.95 (m, 2H; ArH), 6.99 – 7.04 (m, 2H; ArH), 7.13 ppm (s, 2H; BHT- CH_3); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 19:4, 21:7, 32:7, 35:6, 47:8, 50:2, 116:4, 117:4, 123:4, 123.9, 126.1, 129.2, 129.3, 131.3, 134.0, 137.4, 137.4, 141.5, 157.3, 165.3, 210.6 ppm. EA: $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}$; berechnet: C, 6.69; H, 6.68; N, 4.64; gefunden: C, 63.16; H, 6.95; N, 4.60. Trotz mehrfacher Bemühungen war es nicht möglich, die entsprechende C-Analyse zu erhalten.

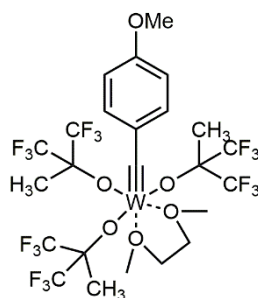


Komplex Ti-12: $\text{L7OH}\cdot\text{HBF}_4$ (54 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) wurde in THF suspendiert und die Suspension auf $-37\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. LiHMDS (39.5 mg, 0.24 mmol, 2.1 Äq.) wurde als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine gelbliche Lösung entstand. Die Lösung wurde über Celit gefiltert und erneut auf $-37\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. $\text{TiCl}_4\cdot 2\text{THF}$ (37.5 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) wurde in THF gelöst und bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ der deprotonierte NHC-Ligand in THF zugetropft. Es war ein sofortiger Farbwechsel von gelb nach dunkelrot zu beobachten. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die Toluollösung wurde über Celit filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt, wobei ein roter Feststoff ausfiel. (21 mg, 0.03 mmol, 30 % Ausbeute). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.34$ (s, 9H; ^tBu), 1.35 – 1.40 (m; THF), 1.83 (s, 9H; ^tBu), 2.11 (s, 3H; Mes- CH_3), 2.35 (s, 6H; Mes- CH_3), 2.80 – 3.03 (m, 4H; NHC- CH_2), 3.74 (bs; THF), 6.48 (s, 1H; ArH), 6.62 (s, 2H; Mes), 7.31 ppm (s, 1H, ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 18.9, 20.8, 25.2$ (THF), 30.5, 31.7, 35.1, 36.2, 48.2, 50.6, 75.6 (THF), 112.6, 118.6, 125.7, 129.6, 135.9, 136.9, 137.2, 138.2, 138.5, 145.8, 206.6 ppm.

III.2.3 Synthese der Wolfram-NHC-Alkyldinkomplexe mit chelatisierenden *N*-heterozyklischen Carbenliganden

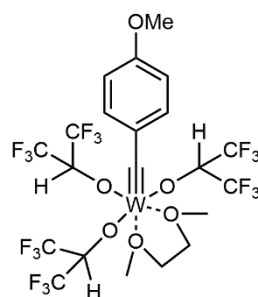


$\text{WBr}_3\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe-DME}$ wurde entsprechend dem literaturbekanntem^[254] Syntheseweg als dunkelgrüner Feststoff isoliert (2.82 g, 4.5 mmol, 70 % Ausbeute, Literaturausbeute: 82 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 3.90$ (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-DME}$), 3.97 (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-DME}$), 4.02 – 4.06 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{-DME}$), 4.15 – 4.17 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{-DME}$), 4.32 (s, 3H; $\text{OCH}_3\text{-Ar}$), 6.82 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz; ArH), 7.11 ppm (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 55.9, 61.0, 70.7, 77.0, 80.1, 111.6, 114.3, 132.1, 136.9, 140.3, 164.0, 333.0$ ppm.



W-1

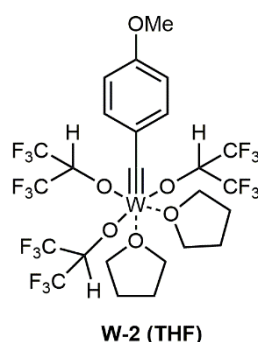
$\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ (**W-1**).^[253] $\text{WBr}_3\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}\cdot\text{DME}$ (1.27 g, 2.0 mmol, 1 Äq.) wurde in einer Glovebox in Et_2O suspendiert und die Suspension auf $-37\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. $\text{LiOCMe}(\text{CF}_3)_2$ (1.17 g, 6.2 mmol, 3.1 Äq.) wurde in Et_2O gelöst und bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zu der Suspension von $\text{WBr}_3\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}\cdot\text{DME}$ zugetropft. Die braunrote Suspension wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, über Celit filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde mit *n*-Pentan extrahiert und das Produkt in Form roter Kristalle aus *n*-Pentan erhalten (1.5 g, 1.6 mmol, 80 % Ausbeute). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.89$ (s, 9H; CH_3), 2.80 – 3.22 (2xbs, 7H; DME), 3.26 (s, 3H; $\text{OCH}_3\text{-Ar}$), 3.66 (bs, 3H; DME), 6.69 – 6.74 (m, 2H; ArH), 6.80 – 6.85 (m, 2H; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 19.4$, 55.8, 60.2, 70.1, 73.2, 75.3, 83.3 (sept)*, 112.9, 124.8 (q, $J_{\text{CF}} = 288.7$ Hz), 135.7, 138.0, 160.2, 278.4 ppm *äußeren Signale des erwarteten Septetts sind nicht vollständig sichtbar; ^{19}F NMR (376 MHz, C_6D_6) $\delta = -77.21$ ppm; EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{F}_{18}\text{O}_6\text{W}$; berechnet: C, 30.79; H, 2.80; gefunden: C, 30.78; H, 2.96.



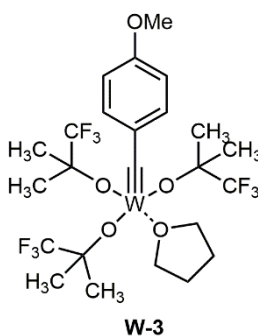
W-2 (DME)

$\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ (**W-2(DME)**)^[253]: $\text{WBr}_3\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}\cdot\text{DME}$ (0.31 g, 0.49 mmol, 1 Äq.) wurde innerhalb der Glovebox in Et_2O suspendiert und die Suspension auf $-37\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. $\text{LiOCH}(\text{CF}_3)_2$ (0.26 g, 1.52 mmol, 3.1 Äq.) wurde in Et_2O gelöst und bei $-37\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zur Suspension von $\text{WBr}_3\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}\cdot\text{DME}$ zugetropft. Die braune Suspension wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, über Celit filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde mit *n*-Pentan extrahiert und das

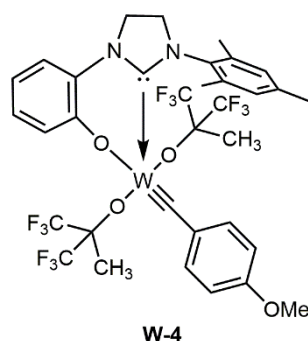
Produkt als bräunlicher Feststoff erhalten (197 mg, 0.22 mmol, 45 % Ausbeute). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 3.46 (bs, 3H; CH_3 -DME), 3.72 (bs, 2H; CH_2 -DME), 3.79 (s, 3H; OCH_3 -Ar), 4.02 (bs, 2H; CH_2 -DME), 4.34 (bs, 3H; CH_3 -DME), 5.74 (bs, 3H; $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$), 6.70 – 6.74 (m, 2H; ArH), 6.86 – 6.89 ppm (m, 2H; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 55.9, 60.6, 71.2, 73.1, 75.7, 85.0 (sept)*, 113.0, 123.6 (q, J_{CF} = 284.4 Hz), 135.9, 136.6, 161.0, 280.3 ppm *äußeren Signale des erwarteten Septetts sind nicht vollständig sichtbar; ^{19}F NMR (376 MHz, C_6D_6) δ = -75.02 ppm; EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{F}_{18}\text{O}_6\text{W}$; berechnet: C, 28.21; H, 2.25; gefunden: C, 27.97; H, 2.42.



$\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4$ -*p*- $\text{OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{THF}_2$ (W-2(THF)):^[256] W-2(THF) wurde analog zu *p*-OMe- $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{W}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ hergestellt, jedoch wurde THF anstatt von Diethylether als Lösungsmittel verwendet. Das Produkt wurde in Form roter Kristalle durch Umkristallisation aus Diethylether isoliert (0.16 g, 0.17 mmol, 58 % Ausbeute). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 1.31 (bs, 8H; THF), 3.23 (s, 3H; OCH_3 -Ar), 3.97 (bs, 8H; THF), 5.98 (bs, 3H; $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$), 6.61 – 6.65 (m, 2H; ArH), 6.78 – 6.81 ppm (m, 2H; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 25.5 (THF), 54.9, 69.3 (THF), 76.5 (THF), 85.5 (sept)*, 113.0, 123.7 (q, J_{CF} = 284.4 Hz), 135.7, 136.7, 160.9, 280.4 ppm *äußeren Signale des erwarteten Septetts sind nicht vollständig sichtbar; ^{19}F NMR (376 MHz, C_6D_6) δ = -74.72 ppm; EA: $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{F}_{18}\text{O}_6\text{W}$; berechnet: C, 31.66; H, 2.76; gefunden: C, 31.24; H, 2.70.

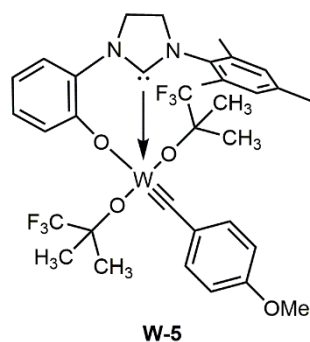


$\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OC(CF}_3\text{)(CH}_3\text{)}_2)_3\cdot\text{THF (W-3)}$:^[256] $\text{LiOC(CF}_3\text{)(CH}_3\text{)}_2$ (0.22 g, 1.62 mmol, 3.1 Äq.) wurde in THF gelöst und $\text{WBr}_3\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}\cdot\text{DME}$ (0.33 g, 0.52 mmol, 1 Äq.) bei Raumtemperatur portionsweise als Feststoff zugegeben. Die klare Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert, die gelb/grünliche Lösung über Celit filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wurde in Form gelber Kristalle aus der Umkristallisation aus *n*-Pentan / Diethylether erhalten (0.35 g, 0.47 mmol, 90 % Ausbeute). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ = 1.40 – 1.46 (m, 4H; THF), 1.62 (s, 18H; $-\text{CH}_3$), 3.31 (s, 3H; $\text{OCH}_3\text{-Ar}$), 3.82 – 3.89 (m, 4H; THF), 6.76 – 6.79 (m, 2H; *ArH*), 7.04 – 7.08 ppm (m, 2H; *ArH*); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, C_6D_6) δ = 25.5, 25.6 (THF), 54.9, 68.8 (THF), 82.3 (sept)*, 113.2, 128.2 (q, $J_{\text{CF}} = 284.7$ Hz), 135.0, 140.7, 159.3, 263.3 ppm *äußeren Signale des erwarteten Septetts sind nicht vollständig sichtbar; $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, C_6D_6) δ = -82.44 ppm; EA: aufgrund des schwach koordinierenden THF-Moleküls zersetzt sich die Probe sehr schnell.

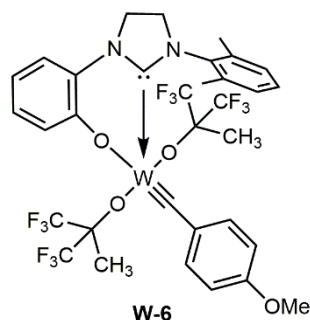


$\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL2)(OCMe(CF}_3\text{)}_2)_2$ (**W-4**): 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluorborat (**L2OH·HBF₄**) (0.401 g, 1.1 mmol, 1 Äq.) wurde in Toluol vorgelegt und bei -37 °C LiHMDS (0.383 g, 2.3 mmol, 2.1 Äq.) als Feststoff zugegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf -37 °C abgekühlt. Separat wurde **W-1** (1.03 g, 1.1 mmol) in Toluol gelöst und bei -37 °C zur NHC-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, über Celit abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der orangene Rückstand wurde mit *n*-Pentan gewaschen und das analysenreine Produkt **W-4** aus Et_2O isoliert (0.62 g, 0.66 mmol, 60 % Ausbeute). Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus Et_2O erhalten. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ = 1.69 (s, 3H; CH_3), 1.99 (s, 3H; CH_3), 2.01 (s, 3H; *Mes-CH₃*), 2.12 (s, 3H; *Mes-CH₃*), 2.18 (s, 3H; *Mes-CH₃*), 2.65 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 21.2, 10.1$ Hz; *NHC-CH₂*), 2.81 – 2.88 (m, 1H; *NHC-CH₂*), 2.98 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 20.7, 10.2$ Hz; *NHC-CH₂*), 3.04 – 3.11 (m, 1H; *NHC-CH₂*), 3.15 (s, 3H; $\text{OCH}_3\text{-Ar}$), 6.42 – 6.51 (m, 5H; *ArH*), 6.52 – 6.57 (m, 2H; *ArH*), 6.75 (td, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.7, 1.4$ Hz; *ArH*),

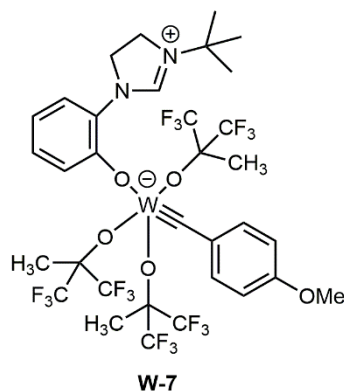
7.02 (ddd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.1, 7.5, 1.6$ Hz; ArH), 7.39 ppm (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.1, 0.8$ Hz; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 19.0, 19.1, 19.8, 20.3, 20.7, 49.1, 53.1, 54.6, 82.7$ (sept)*, 112.2, 118.3, 120.0, 124.7 (q, $J_{\text{CF}} = 288.1$ Hz), 126.0, 130.0, 130.2, 133.0, 133.8, 135.2, 135.3, 136.6, 138.0, 138.1, 159.3, 160.0, 215.1, 293.0 ppm *äußeren Signale des erwarteten Septetts sind nicht vollständig sichtbar; ^{19}F NMR (376 MHz, C_6D_6) $\delta = -75.98 - -76.15$ (m, 3F), -76.46 (q, 3F, $J = 9.8$ Hz), -77.01 (q, 3F, $J = 9.4$ Hz), -77.38 ppm (q, 3F $J = 9.2$ Hz); EA: $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{W}$; berechnet: C, 43.24; H, 3.42; N, 2.97; gefunden: C, 43.53; H, 3.77; N, 2.83.



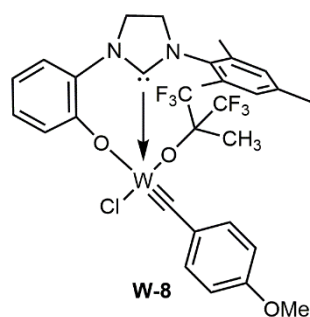
$\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL}2)(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)$ (W-5): W-5 wurde analog zu W-4 durch die Umsetzung von 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium tetrafluorborat ($\text{L}2\text{OH}\cdot\text{HBF}_4$) mit W-3 synthetisiert und als orange/gelber Feststoff isoliert (45 mg, 0.05 mmol, 65 % Ausbeute). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.03$ (s, 3H; CH_3), 1.64 (s, 3H; CH_3), 1.83 (s, 3H; CH_3), 1.96 (s, 3H; CH_3), 2.03 (s, 3H; Mes- CH_3), 2.05 (s, 3H; Mes- CH_3), 2.07 (s, 3H; Mes- CH_3), 2.46 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 22.4, 11.3$ Hz; NHC- CH_2), 2.72 – 2.81 (m, 1H; NHC- CH_2), 3.01 – 3.10 (m, 1H; NHC- CH_2), 3.13 (s, 3H; $\text{OCH}_3\text{-Ar}$), 3.18 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 16.8, 6.7$ Hz; NHC- CH_2), 6.44 – 6.68 (m, 7H; ArH), 6.83 (td, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.4$ Hz; ArH), 7.11 (ddd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.0, 7.5, 1.6$ Hz; ArH), 7.41 ppm (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.1, 1.3$ Hz; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 18.8, 19.8, 20.7, 23.6, 25.6, 26.0, 26.7, 48.7, 53.2, 54.6, 80.4$ (sept)*, 81.3 (sept)*, 112.5, 117.3, 117.8, 118.2, 125.4, 130.1, 130.8, 133.6, 133.8, 134.6, 134.7, 137.3, 137.8, 139.8, 159.3, 162.9, 217.4, 285.2 ppm *äußeren Signale des erwarteten Septetts sind nicht vollständig sichtbar, 2x Quartett bei ~ 128 ppm überlappt mit C_6D_6 -Signal; ^{19}F NMR (376 MHz, C_6D_6) $\delta = -81.50$ (s, 3F), -80.65 ppm (s, 3F); EA: $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{W}$; berechnet: C, 48.82; H, 4.58; N, 3.35; gefunden: C, 48.86; H, 4.61; N, 3.48.



W≡CC₆H₄-p-OMe(OL3)(OCMe(CF₃)₂)₂ (W-6): 1-(2,6-Dimethylphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluorborat (**L3OH·HBF₄**) (0.1 g, 0.28 mmol, 1 Äq.) wurde in Toluol vorgelegt und bei -37 °C LiHMDS (99 mg, 0.59 mmol, 2.1 Äq.) als Feststoff zugegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf -37 °C abgekühlt. Separat wurde **W-1** (0.26 g, 0.28 mmol) in Toluol gelöst und bei -37 °C zur NHC-Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, über Celit abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan gewaschen und das saubere orangene Produkt **W-6** aus Et₂O isoliert (0.11 g, 0.12 mmol, 44 % Ausbeute). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 1.72 (s, 3H; CH₃), 1.99 (s, 3H; CH₃), 2.10 (s, 3H; Ar-CH₃), 2.17 (s, 3H; Ar-CH₃), 2.47 – 2.59 (m, 1H; NHC-CH₂), 2.71 – 2.80 (m, 1H; NHC-CH₂), 2.93 – 3.11 (m, 2H; NHC-CH₂), 3.13 (s, 3H; OCH₃-Ar), 6.41 – 6.46 (m, 2H; ArH), 6.47 – 6.56 (m, 3H; ArH), 6.70 – 6.85 (m, 4H; ArH), 7.02 (ddd, 1H, *J*_{HH} = 8.1, 7.5, 1.6 Hz; ArH), 7.38 ppm (dd, 1H, *J*_{HH} = 8.1, 0.9 Hz; ArH); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ = 19.2, 19.7, 20.7, 49.2, 53.1, 54.6, 82.9 (sept)*, 112.3, 117.9, 118.3, 119.7, 122.0 (q)**, 125.9, 129.5, 129.7, 133.1, 134.1, 135.2, 135.4, 138.2, 138.8, 160.1, 160.4, 215.1, 292.9 ppm *äußeren Signale des erwarteten Septetts sind nicht vollständig sichtbar, ** Quartett-Signale schlecht aufgelöst, überlappen mit C₆D₆-Signalen; ¹⁹F NMR (376 MHz, C₆D₆) δ = -75.91 (q, 3F, *J* = 8.9 Hz), -76.46 (q, 3F, *J* = 9.8 Hz), -76.98 (q, 3F, *J* = 9.1 Hz), -77.31 ppm (q, 3F *J* = 9.1 Hz); EA: C₃₃H₃₀F₁₂N₂O₄W; berechnet: C, 42.60; H, 3.25; N, 3.01; gefunden: C, 42.81; H, 3.38; N, 3.19.



W≡CC₆H₄-*p*-OMe(L4OH)(OCMe(CF₃)₂)₃ (W-7): 1-(^tButylphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium BF₄ (**L4OH**·**HBF₄**) (33 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) wurde in Et₂O suspendiert und KH (9 mg, 0.23 mmol, 2.1 Äq.) zugegeben. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Li-Salz des NHC's abfiltriert, in Toluol suspendiert und bei -37 °C langsam zu einer Toluol-Lösung von **W-1** (0.11 g, 0.12 mmol, 1 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, über Celit abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rote Rückstand wurde mit *n*-Pentan gewaschen und getrocknet (65.6 mg, 0.06 mmol, 53 % Ausbeute). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ = 0.82 (s, 9H; ^tBu), 1.97 (s, 6H; CH₃), 2.11 (s, 3H; CH₃), 2.36 – 2.45 (m, 2H; NHC-CH₂), 2.87 – 2.94 (m, 2H; NHC-CH₂), 3.31 (s, 3H; OCH₃-Ar), 6.43 – 6.48 (m, 1H; ArH), 6.62 (td, 1H, J_{HH} = 7.9, 1.0 Hz; ArH), 6.78 – 6.84 (m, 2H; ArH), 7.04 – 7.12 (m, 1H; ArH), 7.23 (d, 2H, J_{HH} = 8.7 Hz; ArH), 7.92 (d, 1H, J_{HH} = 8.2 Hz; ArH), 8.63 ppm (s, 1H; NHC-CH); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ = 19.8, 20.2, 27.2, 43.3, 50.0, 53.3, 54.9, 56.8, 82.5 (sept)*, 113.1, 118.3, 120.2, 120.5, 125.3 (q, J_{CF} = 290.0 Hz), 126.0, 128.8, 134.8, 139.2, 155.1, 157.1, 159.7, 272.3 ppm *äußeren Signale des erwarteten Septetts sind nicht vollständig sichtbar; ¹⁹F NMR (376 MHz, C₆D₆) δ = -76.87 - -77.01 (m, 12F), -77.13 - -77.20 ppm (m, 6F).



WCl≡CC₆H₄-*p*-OMe(OL2)(OCMe(CF₃)₂) (W-8)^[253]: **W-4** (0.1 g, 0.11 mmol, 1 Äq.) wurde in 2 mL Dichlormethan gelöst und bei -37°C zu einer gekühlten Lösung von Dimethylanilinhydrochlorid (16.2 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) in 2 mL Dichlormethan zugetropft. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, in 2 mL Dichlormethan

aufgenommen und das Lösungsmittel erneut entfernt. Der rötliche Rückstand wurde in minimaler Menge Dichlormethan aufgenommen, filtriert, mit *n*-Pentan überschichtet und über Nacht bei 37 °C umkristallisiert (50 mg, 0.06 mmol, 59 % Ausbeute). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 1.87 (s, 3H; CH_3), 1.91 (s, 3H; Mes- CH_3), 2.09 (s, 3H; Mes- CH_3), 2.18 (s, 3H; Mes- CH_3), 2.81 – 3.10 (m, 4H; NHC- CH_2), 3.13 (s, 3H; OCH_3 -Ar), 6.45 – 6.56 (m, 5H; ArH), 6.58 (bs, 1H; ArH), 6.70 (bs, 1H; ArH), 6.83 (td, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8, 1.4$ Hz; ArH), 7.04 (td, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.8, 1.5$ Hz; ArH), 7.41 ppm (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz; ArH); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 18.1, 18.5, 20.4, 21.1, 47.4, 52.1, 54.7, 83.5 (sept)*, 112.4, 117.2, 118.3, 120.9, 123.4 (q, schlecht aufgelöst), 125.4, 129.5, 129.6, 131.8, 135.1, 135.7, 135.9, 137.2, 138.1, 138.3, 157.7, 160.7, 218.8, 301.2 ppm *äußeren Signale des erwarteten Septetts sind nicht vollständig sichtbar; ^{19}F NMR (376 MHz, C_6D_6) δ = -76.82 (q, 3F, $J = 9.3$ Hz), -77.09 ppm (q, 3F, $J = 9.4$ Hz); EA: $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{W}$; berechnet: C, 45.11; H, 3.66; N, 3.51; gefunden: C, 44.84; H, 3.99; N, 3.78.

IV. Literaturverzeichnis

- [1] Soares, J. B. P., McKenna, T. F. L., in *Polyolefin Reaction Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 1-12.
- [2] PlasticsEurope Deutschland e. V., Verband der Kunststoffhersteller **2014**. *Plastics – the Facts 2014/2015. An analysis of European plastics production, demand and waste data* [Aktualisiert am: 18.12.2014, Aufruf am: 12.03.2018] Link: http://www.plasticseurope.org/application/files/5515/1689/9220/2014plastics_the_facts_PubFeb2015.pdf.
- [3] Imperial Chemical Industries, Fawcett, E. W., Gibson, R. O., Perrin, M. W., Paton, J. G., Williams, E. G., *Improvements in or relating to the Polymerisation of Ethylene* **1937**, GB 471590.
- [4] a) ConocoPhillips Co, Hogan, J. P., Banks, R. L., *Polymers and production thereof* **1958**, US 2825721; b) McDaniel, M. P., in *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts* (Eds.: R. Hoff, R. T. Mathers), John Wiley & Sons, Inc., **2010**, 291-446.
- [5] Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H., Martin, H., *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-636
- [6] a) Ziegler, K., *Rubber Chem. Technol.* **1965**, *38*, 23-36; b) Natta, G., *Rubber Chem. Technol.* **1965**, *38*, 37-60.
- [7] a) Montecatini Edison S.p.A., Giannini, U., Casseta, A., Longi, P., Mazzocchi, R., *Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von alpha-Olefinen* **1972**, DE 2230672 A1; b) Soga, K., Shiono, T., *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1503-1546; c) Mülhaupt, R., Rieger, B., *Chimia* **1996**, *50*, 10-19.
- [8] Theopold, K. H., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 11578-11579.
- [9] a) Corradini, P., Barone, V., Fusco, R., Guerra, G., *Eur. Polym. J.* **1979**, *15*, 1133-1141; b) Hlatky, G. G., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347-1376.
- [10] Makio, H., Terao, H., Iwashita, A., Fujita, T., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2363-2449.
- [11] Kealy, T. J., Pauson, P. L., *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [12] Miller, S. A., Tebboth, J. A., Tremaine, J. F., *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
- [13] Nobel Media AB 2014 **1973**. *Press Release: The 1973 Nobel Prize in Chemistry* [Aktualisiert am: 23.10.1973, Aufruf am: 15.03.2018] Link: https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1973/press.html.
- [14] Natta, G., Pino, P., Mazzanti, G., Giannini, U., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975-2976.
- [15] Breslow, D. S., Newberg, N. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072-5073.
- [16] Reichert, K. H., Meyer, K. R., *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163-176
- [17] Long, W. P., Breslow, D. S., *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463-469.
- [18] Sinn, H., Kaminsky, W., Vollmer, H.-J., Woldt, R., *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396-402; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *19*, 390-392.
- [19] Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1345.
- [20] a) Wild, F. R. W. P., Zsolnai, L., Huttner, G., Brintzinger, H.-H., *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233-247; b) Brintzinger, H.-H., Fischer, D., Mülhaupt, R., Rieger, B., Waymouth, R., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143-1170.
- [21] Kaminsky, W., Külper, K., Brintzinger, H.-H., Wild, F. R. W. P., *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507-508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 507-508.
- [22] Ewen, J. A., Jones, R. L., Razavi, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255-6256.
- [23] a) Alt, H. G., Köppl, A., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205-1221; b) Gauthier, W. J., Corrigan, J. F., Taylor, N. J., Collins, S., *Macromolecules* **1995**, *28*, 3771-3778; c) Razavi, A., Peters, L., Nafpliotis, L., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 129-154
- [24] a) Ewen, J. A., Haspeslagh, L., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544-6545; b) Ewen, J. A., Haspeslagh, L., Elder, M. J., Atwood, J. L., Zhang, H., Cheng, H. N., in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Eds.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1988**, 281.
- [25] Möhring, P. C., Coville, N. J., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1-29.

- [26] Jüngling, S., Mülhaupt, R., Stehling, U., Brintzinger, H.-H., Fischer, D., Langhauser, F., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem* **1995**, *33*, 1305-1317.
- [27] a) Spaleck, W., Kuber, F., Winter, A., Rohrmann, J., Bachmann, B., Antberg, M., Dolle, V., Paulus, E. F., *Organometallics* **1994**, *13*, 954-963; b) Coates, G. W., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223-1252.
- [28] a) McKnight, A. L., Waymouth, R. M., *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598; b) Qian, Y., Huang, J., Bala, M. D., Lian, B., Zhang, H., Zhang, H., *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2633-2690; c) Britovsek, G. J. P., Gibson, V. C., Wass, D. F., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448-468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428-447.
- [29] a) Xu, G., *Macromolecules* **1998**, *31*, 2395-2402; b) Stevens, J. C., *Stud. Surf. Catal.* **1996**, *101*, 11-20; c) Soga, K., Uozumi, T., Nakamura, S., Toneri, T., Teranishi, T., Sano, T., Arai, T., *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 4237-4251.
- [30] Shapiro, P. J., Bunel, E., Schäfer, W. P., Bercaw, J. E., *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869.
- [31] Okura, J., *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649-1651.
- [32] The Dow Chemical Company, Stevens, J. C., *Constrained geometry addition polymerization catalysts, processes for their preparation, precursors therefor, methods of use, and novel polymers formed therewith* **1990**, EP 416 815.
- [33] Exxon Chemical Patents Inc., Canich, J. A. M., *Olefin polymerization catalysts* **1990**, EP 420 436.
- [34] Baier, M. C., Zuideveld, M. A., Mecking, S., *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9878-9902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9722-9744.
- [35] Johnson, L. K., Killian, C. M., Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- [36] a) Guan, Z., Cotts, P. M., McCord, E. F., McLain, S. J., *Science* **1999**, *283*, 2059-2062; b) Möhring, V. M., Fink, G., *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 982-984; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1001-1003; c) Guo, L., Dai, S., Sui, X., Chen, C., *ACS Catalysis* **2015**, *6*, 428-441.
- [37] Guironnet, D., Roesle, P., Rünzi, T., Göttker-Schnetmann, I., Mecking, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 422-423.
- [38] a) Drent, E., Budzelaar, P. H. M., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663-681; b) Mecking, S., *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550-557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 534-540; c) Rix, F. C., Brookhart, M., White, P. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4746-4764.
- [39] Small, B. L., Brookhart, M., Bennett, A. M. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049-4050.
- [40] Britovsek, G. J. P., Gibson, V. C., Kimberley, B. S., Maddox, P. J., McTavish, S. J., Solan, G. A., White, A. J. P., Williams, D. J., *Chem. Commun.* **1998**, 849-850.
- [41] Mitsui Chemicals, Inc., Fujita, T., Yasushi, T., *Olefin polymerization catalysts, transition metal compounds, processes for olefin polymerization, and a-olefin/conjugated diene copolymers* **1998**, EP 0874005 A1.
- [42] Makio, H., Kashiwa, N., Fujita, T., *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477-493.
- [43] a) Jordan, R. F., Dasher, W. E., Echols, S. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1718-1719; b) Jordan, R. F., Bajgur, C. S., Willett, R., Scott, B., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410-7411.
- [44] Chen, E. Y.-X., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [45] a) Sinn, H., Kaminsky, W., *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-149; b) Sinn, H., Sinn, H., Kaminsky, W., Volmer, H.-J., Woldt, R., *Process for producing polymers and copolymers of ethylene* **1981**, DE 3007725 A1.
- [46] in *Metallocene-based polyolefines: Preparation, properties, and technology*, Vol. 1 (Eds.: J. Scheirs, W. Kaminsky), Wiley series in polymer science, **1999**, 36.
- [47] a) Pédeutour, J.-N., Radhakrishnan, K., Cramail, H., Deffieux, A., *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 1095-1123; b) Kaminsky, W., *Macromolecules* **2012**, *45*, 3289-3297.
- [48] Zijlstra, H. S., Collins, S., McIndoe, J. S., *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5506-5512.
- [49] Reddy, S. S., Sivaram, S., *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 309-367.
- [50] Kaminsky, W., *Catal. Today* **2000**, *62*, 23-34.
- [51] Santos, L. S., *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 1827-1840.
- [52] Resconi, L., Bossi, S., Abis, L., *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489-4491.

- [53] Chien, J. C. W., Sugimoto, R., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 459-470.
- [54] Wieser, U., Schaper, F., Brintzinger, H. H., *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 63-68.
- [55] a) Krossing, I., Raabe, I., *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116-2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066-2090; b) Krossing, I., Raabe, I., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5017-5030; c) Yang, X.-M., Stern, C. L., Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625.
- [56] Grubbs, R. H., Coates, G. W., *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85-93.
- [57] a) Cossee, P., *Tetrahedron Lett.* **1960**, *1*, 12-16; b) Cossee, P., *Tetrahedron Lett.* **1960**, *1*, 17-21; c) Cossee, P., *J. Catal.* **1964**, *3*, 80-88; d) Arlman, E. J., Cossee, P., *J. Catal.* **1964**, *3*, 99-104.
- [58] Ivin, K. J., Rooney, J. J., Stewart, C. D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1978**, 604-606.
- [59] Krauledat, H., Brintzinger, H. H., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1459-1460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1412-1413.
- [60] a) Brookhart, M., Green, M. L. H., *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408; b) Laverty, D. T., Rooney, J. J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1983**, *79*, 869-878.
- [61] a) Coates, G. W., Hustad, P. D., Reinartz, S., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2340-2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236-2257; b) Burger, B. J., Thompson, M. E., Cotter, W. D., Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566-1577; c) Domski, G. J., Rose, J. M., Coates, G. W., Bolig, A. D., Brookhart, M., *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 30-92; d) Resconi, L., Camurati, I., Sudmeijer, O., *Top. Catal.* **1999**, *7*, 145-163.
- [62] Ruchatz, D., Fink, G., *Macromolecules* **1998**, *31*, 4684-4686.
- [63] a) Kaminsky, W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413-1418; b) Kaminsky, W., Bark, A., Arndt, M., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *47*, 83-93; c) Kaminsky, W., *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907-3945.
- [64] a) Kaminsky, W., Bark, A., Steiger, R., *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 109-119; b) Cherdron, H., Brekner, M.-J., Osan, F., *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 121-133.
- [65] in *Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts* (Eds.: L. S. Baugh, J. A. M. Canich), CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, **2008**, 408, 436.
- [66] Buchmeiser, M. R., in *Handbook of Ring-Opening Polymerization* (Eds.: P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, 197-225.
- [67] Hérrison, P. J.-L., Chauvin, Y., *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, *141*, 161-176.
- [68] Astruc, D., *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42-56.
- [69] Walker, R., Conrad, R. M., Grubbs, R. H., *Macromolecules* **2009**, *42*, 599-605.
- [70] Schrock, R. R., Hoveyda, A. H., *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740-4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [71] Fischer, E. O., Maasböl, A., *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580-581.
- [72] Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796-6797.
- [73] a) Schrock, R. R., DePue, R. T., Feldman, J., Yap, K. B., Yang, D. C., *Organometallics* **1990**, *9*, 2262-2275; b) Robbins, J., Bazan, G. C., Murdzek, J. S., O'Regan, M. B., Schrock, R. R., *Organometallics* **1991**, *10*, 2902-2907.
- [74] Schrock, R. R., *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141-8153.
- [75] a) Trnka, T. M., Grubbs, R. H., *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29; b) Grubbs, R. H., *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117-7140; c) Grubbs, R. H., Chang, S., *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413-4450; d) Grubbs, R. H., *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845-3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [76] a) Buchmeiser, M. R., Sen, S., Unold, J., Frey, W., *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9538-9542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9384-9388; b) Sen, S., Schowner, R., Imbrich, D. A., Frey, W., Hunger, M., Buchmeiser, M. R., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13778-13787; c) Schowner, R., Frey, W., Buchmeiser, M. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6188-6191; d) Elser, I., Frey, W., Wurst, K., Buchmeiser, M. R., *Organometallics* **2016**, *35*, 4106-4111; e) Buchmeiser, M. R., Sen, S., Lienert, C., Widmann, L., Schowner, R., Herz, K., Hauser, P.,

- Frey, W., Wang, D., *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2710 – 2723; f) Imbrich, D. A., Elser, I., Frey, W., Buchmeiser, M. R., *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2996-3002.
- [77] Blank, F., Janiak, C., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 827-861.
- [78] a) Kennedy, J. P., Makowski, H. S., *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1967**, *1*, 345-370; b) Gaylord, N. G., Mandal, B. M., Martan, M., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 555-559; c) Gaylord, N. G., Deshpande, A. B., Mandal, B. M., Martan, M., *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1977**, *11*, 1053-1070; d) Gaylord, N. G., Deshpande, A. B., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 613-617.
- [79] Ivin, K. J., Mol, J. C., in *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**, 407.
- [80] Gilliom, L. R., Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733-742.
- [81] Eisch, J. J., Adeosun, A. A., *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 993-997.
- [82] a) Nomura, K., Sagara, A., Imanishi, Y., *Macromolecules* **2002**, *35*, 1583-1590; b) Yamada, J., Fujiki, M., Nomura, K., *Organometallics* **2005**, *24*, 2248-2250.
- [83] a) Dall'Asta, G., Motroni, G., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1968**, *6*, 2405-2413; b) Dall'Asta, G., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1968**, *6*, 2397-2404.
- [84] Ivin, K. J., in *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**, 94.
- [85] a) Alonso, M. A., Bower, K. E., Johnston, J. A., Farona, M. F., *Polym. Bull.* **1988**, *19*, 211-216; b) Johnston, J. A., Tokles, M., Hatvany, G. S., Rinaldi, P. L., Farona, M. F., *Macromolecules* **1991**, *24*, 5532-5534.
- [86] Tritto, I., Sacchi, M. C., Grubbs, R. H., *J. Mol. Catal.* **1993**, *82*, 103-111.
- [87] Manivannan, R., Sundararajan, G., Kaminsky, W., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *160*, 85-95.
- [88] Buchmeiser, M. R., *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1600672.
- [89] Stürzel, M., Mihan, S., Mülhaupt, R., *Chem. Rev.* **2015**, *116*, 1398-1433.
- [90] a) Boffa, L. S., Novak, B. M., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479-1494; b) Boalen, N. K., Hillmyer, M. A., *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 267-275.
- [91] a) Ciftci, M., Batat, P., Demirel, A. L., Xu, G., Buchmeiser, M. R., Yagci, Y., *Macromolecules* **2013**, *46*, 6395-6401; b) Ciftci, M., Kork, S., Xu, G., Buchmeiser, M. R., Yagci, Y., *Macromolecules* **2015**, *48*, 1658-1663; c) Xu, G., Wang, D., Buchmeiser, M. R., *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 75-79.
- [92] Buchmeiser, M. R., *Curr. Org. Chem.* **2003**, *17*, 2764-2775.
- [93] a) Buchmeiser, M. R., Camadanli, S., Wang, D., Zou, Y., Decker, U., Kühnel, C., Reinhardt, I., *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3628-3633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3566-3571; b) Zou, Y., Wang, D., Wurst, K., Kühnel, C., Reinhardt, I., Decker, U., Gurram, V., Camadanli, S., Buchmeiser, M. R., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13832-13846; c) Xu, G., Narayana, G. V., Speiser, M., Wang, D., Zou, Y., Buchmeiser, M. R., *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 893-899; d) Narayana, G. V., Xu, G., Wang, D., Frey, W., Buchmeiser, M. R., *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 151-162; e) Wang, M., Xu, G., Wang, D., Zou, Y., Frey, W., Buchmeiser, M. R., *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 3290-3304; f) Wang, M., Wang, D., Widmann, L., Frey, W., Buchmeiser, M. R., *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1987-1998.
- [94] a) Zhang, E. X., Wang, D. X., Huang, Z. T., Wang, M. X., *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8595-8603; b) Zhang, F.-J., Cortez, C., Harvey, R. G., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3952-3960.
- [95] Narayana, G. V., Xu, G., Wang, D., Speiser, M., Frey, W., Buchmeiser, M. R., *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 2007-2013.
- [96] Nieman, J., Pattiasina, J. W., Teuben, J. H., *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 157-169.
- [97] a) Klosin, J., Fontaine, P. P., Figueroa, R., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2004-2016; b) Chen, Y.-X., Marks, T. J., *Organometallics* **1997**, *16*, 3649-3657.
- [98] Petasis, N. A., Fu, D. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7208-7214.
- [99] a) Gilliom, L. R., Grubbs, R. H., *Organometallics* **1986**, *5*, 721-724; b) v. de Heisteeg, B. J., Schat, G., Akkerman, O. S., Bickelhaupt, F., *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6493-6496; c) Meinhardt, J. D., Anslyn, E. V., Grubbs, R. H., *Organometallics* **1989**, *8*, 583-589; d) v.

- Doorn, J. A., v. d. Heijden, H., Orpen, A. G., *Organometallics* **1995**, *14*, 1278-1283; e) Weng, W., Yang, L., Foxman, B. M., Ozerov, O. V., *Organometallics* **2004**, *23*, 4700-4705.
- [100] Pellny, P. M., Burlakov, V. V., Baumann, W., Spannenberg, A., Horáček, M., Stepnicka, P., Mach, K., Rosenthal, U., *Organometallics* **2000**, *19*, 2816-2819.
- [101] a) Burlakov, V. V., Polyakov, A. V., Yanovsky, A. I., Struchkov, Y. T., Shur, V. B., Vol'pin, M. E., Rosenthal, U., Görls, H., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197-206; b) Lefeber, C., Ohff, A., Tillack, A., Baumann, W., Kempe, R., Burlakov, V. V., Rosenthal, U., Görls, H., *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 179-188; c) Altenburger, K., Arndt, P., Spannenberg, A., Baumann, W., Rosenthal, U., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3200-3205; d) Àrias, Ò., Petrov, A. R., Bannenberg, T., Altenburger, K., Arndt, P., Jones, P. G., Rosenthal, U., Tamm, M., *Organometallics* **2014**, *33*, 1774-1786.
- [102] Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G., Taylor, R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [103] van der Heijden, H., Hessen, B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1995**, 145-146.
- [104] a) Bailey, B. C., Fan, H., Baum, E. W., Huffman, J. C., Baik, M.-H., Mindiola, D. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16016-16017; b) Sattler, A., VanderVelde, D. G., Labinger, J. A., Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10790-10800; c) Basuli, F., Bailey, B. C., Tomaszewski, J., Huffman, J. C., Mindiola, D. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6052-6053.
- [105] Hermanek, S., *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325-362.
- [106] Li, X., Hou, Z., *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1842-1869.
- [107] Bailey, B. C., Fan, H., Huffman, J. C., Baik, M.-H., Mindiola, D. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8781-8793.
- [108] a) Schrock, R. R., *Dalton Trans* **2011**, *40*, 7484-7495; b) Schrock, R. R., *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2457-2466.
- [109] Autenrieth, B., Schrock, R. R., *Macromolecules* **2015**, *48*, 2493-2503.
- [110] a) Tritto, I., Marestin, C., Boggioni, L., Zetta, L., Provasoli, A., Ferro, D. R., *Macromolecules* **2000**, *33*, 8931-8944; b) Hasan, T., Ikeda, T., Shiono, T., *Macromolecules* **2004**, *37*, 8503-8509.
- [111] Echevskaia, L. G., Zakharov, V. A., Golovin, A. V., Mikenas, T. B., *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *2000*, 1434-1438.
- [112] Wang, M., *Synthesis of Half-Sandwich Group 4 Transition Metal Catalysts for Tandem Ring-Opening Metathesis/Vinyl Insertion Polymerization*, Dissertation, Universität Stuttgart (UB Stuttgart), **2016**.
- [113] Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P., Bertrand, G., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.
- [114] Gudat, D., in *Moderne Anorganische Chemie* (Ed.: H.-J. Meyer), Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, **2012**, 80-97, 109-112.
- [115] Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M., Glorius, F., *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- [116] Schuster, G. B., *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 311-361.
- [117] Janiak, C., in *Moderne Anorganische Chemie* (Ed.: H.-J. Meyer), Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, **2012**, 684-689.
- [118] Janiak, C., in *Moderne Anorganische Chemie* (Ed.: H.-J. Meyer), Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston, **2012**, 695-696.
- [119] Igau, A., Grutzmachen, H., Baceiredo, A., Bertrand, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463-6466.
- [120] Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [121] Wanzlick, H.-W., Schönherr, H.-J., *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154-155; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141-142.
- [122] Öfele, K., *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, p42-p43.
- [123] de Frémont, P., Marion, N., Nolan, S. P., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892.
- [124] a) Ranganath, K. V., Kloesges, J., Schafer, A. H., Glorius, F., *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7952-7956; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7786-7789; b) Lara, P., Rivada-Wheelaghan,

- O., Conejero, S., Poteau, R., Philippot, K., Chaudret, B., *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12286–12290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12080-12084.
- [125] a) Díez-González, S., Marion, N., Nolan, S. P., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676; b) Herrmann, W. A., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309; c) Glorius, F., in *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **2007**; d) Kantchev, E. A., O'Brien, C. J., Organ, M. G., *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824–2870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813; e) Fortman, G. C., Nolan, S. P., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151-5169; f) Würtz, S., Glorius, F., *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523–1533; g) Valente, C., Calimsiz, S., Hoi, K. H., Mallik, D., Sayah, M., Organ, M. G., *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3370–3388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314-3332; h) Grossmann, A., Enders, D., *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 320-332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 314-325; i) Vougioukalakis, G. C., Grubbs, R. H., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787; j) Peris, E., Crabtree, R. H., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239-2246.
- [126] Hindi, K. M., Panzner, M. J., Tessier, C. A., Cannon, C. L., Youngs, W. J., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859-3884.
- [127] a) Mercks, L., Albrecht, M., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903-1912; b) Lee, K. M., Lee, C. K., Lin, I. J. B., *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1936-1938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1850–1852.
- [128] Dröge, T., Glorius, F., *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094-7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952.
- [129] Alder, R. W., Blake, M. E., Chaker, L., Harvey, J. N., Paolini, F., Schutz, J., *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6020-6036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896-5911.
- [130] Herrmann, W. A., Köcher, C., *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256-2282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162-2187.
- [131] Heinemann, C., Müller, T., Apeloig, Y., Schwarz, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023-2038.
- [132] Denk, M. K., Rodenzo, J. M., Gupta, S., Lough, A. J., *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 242-253.
- [133] Gusev, D. G., *Organometallics* **2009**, *28*, 6458-6461.
- [134] Higgins, E. M., Sherwood, J. A., Lindsay, A. G., Armstrong, J., Massey, R. S., Alder, R. W., O'Donoghue, A. C., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1559-1561.
- [135] Nelson, D. J., Nolan, S. P., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723-6753.
- [136] Tolman, C. A., *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [137] a) Kelly III, R. A., Clavier, H., Giudice, S., Scott, N. M., Stevens, E. D., Bordner, J., Samardjiev, I., Hoff, C. D., Cavallo, L., Nolan, S. P., *Organometallics* **2008**, *27*, 202-210; b) Chianese, A. R., Li, X., Janzen, M. C., Faller, J. W., Crabtree, R. H., *Organometallics* **2003**, *22*, 1663-1667.
- [138] Wolf, S., Plenio, H., *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487-1492.
- [139] Fürstner, A., Alcarazo, M., Krause, H., Lehmann, C. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12676-12677.
- [140] a) Tukov, A. A., Normand, A. T., Nechaev, M. S., *Dalton Trans* **2009**, 7015-7028; b) Tonner, R., Frenking, G., *Organometallics* **2009**, *28*, 3901-3905; c) Gusev, D. G., *Organometallics* **2009**, *28*, 763-770.
- [141] a) Hillier, A. C., Sommer, W. J., Yong, B. S., Petersen, J. L., Cavallo, L., Nolan, S. P., *Organometallics* **2003**, *22*, 4322-4326; b) Poater, A., Cosenza, B., Correa, A., Giudice, S., Ragone, F., Scarano, V., Cavallo, L., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1759-1766; c) Clavier, H., Nolan, S. P., *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841-861.
- [142] Schwarzenbach, G., *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 2344-2359.
- [143] McGuinness, D. S., Cavell, K. J., *Organometallics* **2000**, *19*, 741-748.
- [144] Keim, W., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251-260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 235-244.
- [145] Drent, E., Arnoldy, P., Budzelaar, P. H. M., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 57-63.

- [146] Crudden, C. M., Allen, D. P., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.
- [147] a) Tulloch, A. A. D., Danopoulos, A. A., Cafferkey, S. M., Kleinhenz, S., Hursthouse, M. B., Tooze, R. P., *Chem. Commun.* **2000**, 1247-1248; b) Tsoureas, N., Danopoulos, A. A., Tulloch, A. A. D., Light, M. E., *Organometallics* **2003**, *22*, 4750-4758.
- [148] Peris, E., Mata, J., Loch, J. A., Crabtree, R. H., *Chem. Commun.* **2001**, 201-202.
- [149] Moulton, C. J., Shaw, B. L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.
- [150] Magill, A. M., McGuinness, D. S., Cavell, K. J., Britovsek, G. J. P., Gibson, V. C., White, A. J. P., Williams, D. J., White, A. H., Skelton, B. W., *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 546-560.
- [151] Lee, H. M., Zeng, J. Y., Hu, C.-H., Lee, M.-T., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6822-6829.
- [152] Romain, C., Miqueu, K., Sotiropoulos, J. M., Bellemin-Laponnaz, S., Dagorne, S., *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2244-2247; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2198-2201.
- [153] Holmes, J., Pask, C. M., Willans, C. E., *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15818-15827.
- [154] a) Aihara, H., Matsuo, T., Kawaguchi, H., *Chem. Commun.* **2003**, 2204-2205; b) Liddle, S. T., Edworthy, I. S., Arnold, P. L., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1732-1744.
- [155] Zhang, D., Zi, G., *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1898-1921.
- [156] a) Herrmann, W. A., Öfele, K., Elison, M., Kühn, F. E., Roesky, P. W., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7-C9; b) Kuhn, N., Kratz, T., Bläser, D., Boese, R., *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *238*, 179-181.
- [157] a) Niehues, M., Kehr, G., Erker, G., Wibbeling, B., Fröhlich, R., Blacque, O., Berke, H., *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 192-203; b) Niehues, M., Erker, G., Kehr, G., Schwab, R., Fröhlich, R., Blacque, O., Berke, H., *Organometallics* **2002**, *21*, 2905-2911.
- [158] a) Shukla, P., Johnson, J. A., Vidovic, D., Cowley, A. H., Abernethy, C. D., *Chem. Commun.* **2004**, 360-361; b) Lorber, C., Vendier, L., *Organometallics* **2008**, *27*, 2774-2783; c) Lorber, C., Vendier, L., *Dalton Trans* **2009**, 6972-6984; d) Li, J., Schulzke, C., Merkel, S., Roesky, Herbert W., Samuel, Prinson P., Döring, A., Stalke, D., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 511-514.
- [159] Romain, C., Choua, S., Collin, J. P., Heinrich, M., Bailly, C., Karmazin-Brelot, L., Bellemin-Laponnaz, S., Dagorne, S., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7371-7376.
- [160] a) Rubio, R. J., Andavan, G. T. S., Bauer, E. B., Hollis, T. K., Cho, J., Tham, F. S., Donnadiou, B., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5353-5364; b) Al Thagfi, J., Dastgir, S., Lough, A. J., Lavoie, G. G., *Organometallics* **2010**, *29*, 3133-3138; c) Müller, J., Piotrowski, I., von Chrzanowski, L., *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 467 – 474; d) Pugh, D., Wright, J. A., Freeman, S., Danopoulos, A. A., *Dalton Trans* **2006**, 775-782; e) El-Batta, A., Waltman, A. W., Grubbs, R. H., *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2477-2481; f) Romain, C., Brelot, L., Bellemin-Laponnaz, S., Dagorne, S., *Organometallics* **2010**, *29*, 1191-1198; g) Despagnet-Ayoub, E., Henling, L. M., Labinger, J. A., Bercaw, J. E., *Organometallics* **2013**, *32*, 2934-2938.
- [161] a) Wang, H. M. J., Lin, I. J. B., *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975; b) Khramov, D. M., Lynch, V. M., Bielawski, C. W., *Organometallics* **2007**, *26*, 6042-6049; c) Lin, I. J. B., Vasam, C. S., *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642-670; d) Lin, J. C. Y., Huang, R. T. W., Lee, C. S., Bhattacharyya, A., Hwang, W. S., Lin, I. J. B., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561-3598.
- [162] Hollmann, D., Kennedy, A. R., Spicer, M. D., Ramnial, T., Clyburne, J. A. C., Abernethy, C. D., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5346-5352.
- [163] Dechy-Cabaret, O., Martin-Vaca, B., Bourissou, D., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147-6176.
- [164] a) Hayashi, T., *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 663-702; b) Sinclair, R. G., *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1996**, *33*, 585-597; c) Chiellini, E., Solaro, R., *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 305-313; d) Amass, W., Amass, A., Tighe, B., *Polym. Int.* **1998**, *47*, 89-144; e) Ikada, Y., Tsuji, H., *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *17*, 117-132.
- [165] Patel, D., Liddle, S. T., Mungur, S. A., Rodden, M., Blake, A. J., Arnold, P. L., *Chem. Commun.* **2006**, 1124-1126.

- [166] Romain, C., Heinrich, B., Laponnaz, S. B., Dagonne, S., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2213-2215.
- [167] Quadri, C. C., Le Roux, E., *Dalton Trans* **2014**, *43*, 4242-4246.
- [168] Müller, T. E., Hultsch, K. C., Yus, M., Foubelo, F., Tada, M., *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892.
- [169] a) Helgert, T. R., Hollis, T. K., Valente, E. J., *Organometallics* **2012**, *31*, 3002-3009; b) Cho, J., Hollis, T. K., Helgert, T. R., Valente, E. J., *Chem. Commun.* **2008**, 5001-5003; c) Cho, J., Hollis, T. K., Valente, E. J., Trate, J. M., *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 373-377.
- [170] a) Redshaw, C., Tang, Y., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4484-4510; b) Gibson, V. C., Spitzmesser, S. K., *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-315.
- [171] a) Larocque, T. G., Badaj, A. C., Dastgir, S., Lavoie, G. G., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12705-12712; b) McGuinness, D. S., Gibson, V. C., Steed, J. W., *Organometallics* **2004**, *23*, 6288-6292.
- [172] Matsui, S., Mitani, M., Saito, J., Tohi, Y., Makio, H., Matsukawa, N., Takagi, Y., Tsuru, K., Nitabaru, M., Nakano, T., Tanaka, H., Kashiwa, N., Fujita, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6847-6856.
- [173] Lienert, C., Frey, W., Buchmeiser, M. R., *Macromolecules* **2017**, *50*, 5701-5710.
- [174] Waltman, A. W., Grubbs, R. H., *Organometallics* **2004**, *23*, 3105-3107.
- [175] a) Omeicos Therapeutics GmbH, Fischer, R., Konkell, A., Wesser, T., Westphal, P., Schunk, W.-H., Westphal, C., Falck, J. R., *Metabolically robust analogs of CYP-eicosanoids for the treatment of cardiac disease* **2017**, WO 2017/013265 A1; b) Martínez-Martínez, F. J., Padilla-Martínez, I. I., Brito, M. A., Geniz, E. D., Rojas, R. C., Saavedra, J. B. R., Höpfl, H., Tlahuextl, M., Contreras, R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 401-406.
- [176] Albert, H. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4985-4988.
- [177] a) Pelter, A., Eigensy, S. M. A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1891-1896; b) Jiménez-Pérez, V. M., Camacho-Camacho, C., Güizado-Rodríguez, M., Nöth, H., Contreras, R., *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614-615*, 283-293; c) Khomenko, T. M., Salomatina, O. V., Kurbakova, S. Y., Il'ina, I. V., Volcho, K. P., Komarova, N. I., Korchagina, D. V., Salakhutdinov, N. F., Tolstikov, A. G., *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 1653-1661.
- [178] Zhao, Y., Gilbertson, S. R., *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1033-1035.
- [179] Sauerbrey, S., Majhi, P. K., Daniels, J., Schnakenburg, G., Brandle, G. M., Scherer, K., Streubel, R., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 793-799.
- [180] Ren, H., Yao, P., Xu, S., Song, H., Wang, B., *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2092-2098.
- [181] Doddi, A., Gemel, C., Seidel, R. W., Winter, M., Fischer, R. A., *Polyhedron* **2013**, *52*, 1103-1108.
- [182] Falivene, L., Credendino, R., Poater, A., Petta, A., Serra, L., Oliva, R., Scarano, V., Cavallo, L., *Organometallics* **2016**, *35*, 2286-2293.
- [183] Shoken, D., Shimon, L. J. W., Tamm, M., Eisen, M. S., *Organometallics* **2016**, *35*, 1125-1131.
- [184] Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., van Rijn, J., Verschoor, G. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [185] a) Connon, S. J., Blechert, S., *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944-1968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900-1923; b) Grela, K., *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1089-1090; c) Schrock, R. R., Czekelius, C., *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55-77; d) Schuster, M., Blechert, S., *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124-2144; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2036-2056; e) Schuster, M., Blechert, S., *Chem. unserer Zeit* **2001**, *35*, 24-29.
- [186] a) Schrock, R. R., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145-180; b) Schrock, R. R., *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832-3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759; c) Schrock, R. R., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3211-3226.
- [187] Chauvin, Y., *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824-3831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740-3747.

- [188] Fürstner, A., in *Handbook of Metathesis, Vol. 2* (Ed.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 432-463.
- [189] Diederich, F., Stang, P. J., Tykwinski, R. R., in *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology and Material Science*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [190] Pennella, F., Banks, R. L., Bailey, G. C., *Chem. Commun.* **1968**, 1548-1549.
- [191] Mortreux, A., Blanchard, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 786-787.
- [192] a) Bencheick, M., Petit, F., Mortreux, A., Delgrange, J. C., Blanchard, M., *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 93-101; b) Mortreux, A., Delgrange, J. C., Blanchard, M., Lubochinsky, B., *J. Mol. Catal.* **1977**, *2*, 73-82; c) Mortreux, A., Petit, F., Blanchard, M., *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4967-4968.
- [193] Katz, T. J., McGinnis, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592-1594.
- [194] a) Pedersen, S. F., Schrock, R. R., Churchill, M. R., Wasserman, H. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6808-6809; b) Wengrovius, J. H., Sancho, J., Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932-3934.
- [195] Zhang, W., Moore, J. S., *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 93-120.
- [196] a) Fürstner, A., Mathes, C., *Org. Lett.* **2001**, *3*, 221-223; b) Fürstner, A., *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2860-2887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2794-2819.
- [197] Zhang, W., Kraft, S., Moore, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 326-335.
- [198] a) Zhang, W., Moore, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12796; b) Zhang, W., Brombosz, S. M., Mendoza, J. L., Moore, J. S., *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10198-10201; c) Zhang, W., Moore, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11863-11870.
- [199] Wang, Q., Yu, C., Long, H., Du, Y., Jin, Y., Zhang, W., *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7660-7664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7550-7554.
- [200] Heppekausen, J., Stade, R., Goddard, R., Fürstner, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11045-11057.
- [201] Fürstner, A., Seidel, G., *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758-1760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1734-1736.
- [202] a) Nicolaou, K. C., Bulger, P. G., Sarlah, D., *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564-4601; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527; b) Hoveyda, A. H., Zhugralin, A. R., *Nature* **2007**, *450*, 243-251; c) Deiters, A., Martin, S. F., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2199-2238.
- [203] Fürstner, A., Guth, O., Rumbo, A., Seidel, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11108-11113.
- [204] a) Trost, B. M., Ball, Z. T., Jöge, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7922-7923; b) Fürstner, A., Radkowski, K., *Chem. Commun.* **2002**, 2182-2183.
- [205] Fürstner, A., Mathes, C., Grela, K., *Chem. Commun.* **2001**, 1057-1059.
- [206] Yang, H., Jin, Y., Du, Y., Zhang, W., *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5986-5993.
- [207] a) Krouse, S. A., Schrock, R. R., *Macromolecules* **1989**, *22*, 2569-2576; b) Krouse, S. A., Schrock, R. R., Cohen, R. E., *Macromolecules* **1987**, *20*, 903-904.
- [208] Lysenko, S., Haberlag, B., Wu, X., Tamm, M., *Macromolecular Symposia* **2010**, *293*, 20-23.
- [209] a) Fischer, F. R., Nuckolls, C., *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7415-7418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7257-7260; b) Sedbrook, D. F., Paley, D. W., Steigerwald, M. L., Nuckolls, C., Fischer, F. R., *Macromolecules* **2012**, *45*, 5040-5044; c) Paley, D. W., Sedbrook, D. F., Decatur, J., Fischer, F. R., Steigerwald, M. L., Nuckolls, C., *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4689-4692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4591-4594.
- [210] Bellone, D. E., Bours, J., Menke, E. H., Fischer, F. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 850-856.
- [211] a) Bly, R. K., Dyke, K. M., Bunz, U. H. F., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 825-829; b) Kloppenburg, L., Jones, D., Bunz, U. H. F., *Macromolecules* **1999**, *32*, 4194-4203; c) Kloppenburg, L., Song, D., Bunz, U. H. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7973-7974.
- [212] Brizius, G., Kroth, S., Bunz, U. H. F., *Macromolecules* **2002**, *35*, 5317-5319.
- [213] Zhang, W., Moore, J. S., *Macromolecules* **2004**, *37*, 3973-3975.

- [214] Haberlag, B., Freytag, M., Daniliuc, C. G., Jones, P. G., Tamm, M., *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13195-13199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13019-13022.
- [215] a) McCullough, L. G., Listemann, M. L., Schrock, R. R., Churchill, M. R., Ziller, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6729-6730; b) Churchill, M. R., Ziller, J. W., *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 237-248; c) Churchill, M. R., Ziller, J. W., *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 27-36.
- [216] a) Wu, X., Tamm, M., *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 82-93; b) Schrock, R. R., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5529-5531; c) Jyothish, K., Zhang, W., *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8628-8630; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8478-8480.
- [217] Fischer, E. O., Kreis, G., Kreiter, C. G., Müller, J., Huttner, G., Lorenz, H., *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618-620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 564-565.
- [218] Guggenberger, L. J., Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2935.
- [219] Clark, D. N., Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6774-6776.
- [220] Schrock, R. R., Clark, D. N., Sancho, J., Wengrovius, J. H., Rocklage, S. M., Pedersen, S. F., *Organometallics* **1982**, *1*, 1645-1651.
- [221] McCullough, L. G., Schrock, R. R., Dewan, J. C., Murdzek, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *107*, 5987-5998.
- [222] McCullough, L. G., Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4067-4068.
- [223] a) Freudenberger, J. H., Schrock, R. R., Churchill, M. R., Rheingold, A. L., Ziller, J. W., *Organometallics* **1984**, *3*, 1563-1573; b) McCullough, L. G., Schrock, R. R., Dewan, J. C., Murdzek, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987-5998.
- [224] a) Fürstner, A., Mathes, C., Lehmann, C. W., *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5299-5317; b) Fürstner, A., Mathes, C., Lehmann, C. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9453-9454.
- [225] Laplaza, C. E., Cummins, C. C., *Science* **1995**, *268*, 861-863.
- [226] Zhang, W., Kraft, S., Moore, J. S., *Chem. Commun.* **2003**, 832-833.
- [227] Tsai, Y.-C., Diaconescu, P. L., Cummins, C. C., *Organometallics* **2000**, *19*, 5260-5262.
- [228] a) Gdula, R. L., Johnson, M. J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9614-9615; b) Geyer, A. M., Gdula, R. L., Wiedner, E. S., Johnson, M. J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3800-3801; c) Geyer, A. M., Wiedner, E. S., Gary, J. B., Gdula, R. L., Kuhlmann, N. C., Johnson, M. J. A., Dunietz, B. D., Kampf, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8984-8999.
- [229] a) North, M., in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II, Vol. 3* (Eds.: A. R. Katritzky, R. J. K. Taylor), Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **2005**, 621-655; b) Tyrrell, E., in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II, Vol. 1*, 1 ed. (Eds.: A. R. Katritzky, R. J. K. Taylor), Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **2005**, 1083-1176.
- [230] Schrock, R. R., Listemann, M. L., Sturgeooff, L. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4291-4293.
- [231] Heppekausen, J., Stade, R., Kondoh, A., Seidel, G., Goddard, R., Fürstner, A., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10281-10299.
- [232] Bindl, M., Stade, R., Heilmann, E. K., Picot, A., Goddard, R., Fürstner, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9468-9470.
- [233] a) Chiu, H.-T., Chen, Y.-P., Chuang, S.-H., Jen, S.-H., Lee, G.-H., Peng, S.-M., *Chem. Commun.* **1996**, 139-140; b) Chiu, H.-T., Chuang, S.-H., Lee, G.-H., Peng, S.-M., *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1475-1479.
- [234] a) Mayr, A., McDermott, G. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 548-549; b) Mayr, A., McDermott, G. A., Dorries, A. M., *Organometallics* **1985**, *6*, 925-931.
- [235] Lhermet, R., Fürstner, A., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13188-13193.
- [236] a) Beer, S., Hrib, C. G., Jones, P. G., Brandhorst, K., Grunenberg, J., Tamm, M., *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9047-9051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8890-8894; b) Wu, X., Tamm, M., *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 116-138.
- [237] Tamm, M., Petrovic, D., Randoll, S., Beer, S., Bannenberg, T., Jones, P. G., Grunenberg, J., *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 523-530.

- [238] a) Kuhn, N., Grathwohl, M., Wiethoff, M., Frenking, J., Chen, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 793-802; b) Tamm, M., Randoll, S., Bannenberg, T., Herdtweck, E., *Chem. Commun.* **2004**, 876-877; c) Tamm, M., Randoll, S., Herdtweck, E., Kleigrewe, N., Kehr, G., Erker, G., Rieger, B., *Dalton Trans.* **2006**, 459-467.
- [239] Beer, S., Brandhorst, K., Hrib, C. G., Wu, X., Haberlag, B., Grunenberg, J., Jones, P. G., Tamm, M., *Organometallics* **2009**, *28*, 1534-1545.
- [240] Haberlag, B., Wu, X., Brandhorst, K., Grunenberg, J., Daniliuc, C. G., Jones, P. G., Tamm, M., *Chemistry* **2010**, *16*, 8868-8877.
- [241] Lysenko, S., Daniliuc, C. G., Jones, P. G., Tamm, M., *J. Organomet. Chem.* **2013**, *744*, 7-14.
- [242] Haberlag, B., Freytag, M., Jones, P. G., Tamm, M., *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1255-1265.
- [243] Jyothish, K., Zhang, W., *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3497-3500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3435-3438.
- [244] Jyothish, K., Wang, Q., Zhang, W., *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2073-2078.
- [245] a) Zhang, C., Long, H., Zhang, W., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6172-6174; b) Zhang, C., Wang, Q., Long, H., Zhang, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20995-21001.
- [246] Yang, H., Liu, Z., Zhang, W., *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 885-890.
- [247] Schaubach, S., Gebauer, K., Ungeheuer, F., Hoffmeister, L., Wirtz, M. K. I. C., Fürstner, A., *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8494-8507.
- [248] a) Sarkar, S., McGowan, K. P., Kuppaswamy, S., Ghiviriga, I., Abboud, K. A., Veige, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4509-4512; b) O'Reilly, M. E., Ghiviriga, I., Abboud, K. A., Veige, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11185-11195.
- [249] Nadif, S. S., Kubo, T., Gonsales, S. A., VenkatRamani, S., Ghiviriga, I., Sumerlin, B. S., Veige, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6408-6411.
- [250] Koy, M., Elser, I., Meisner, J., Frey, W., Wurst, K., Kästner, J., Buchmeiser, M. R., *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15484 – 15490
- [251] Groos, J., *Chelatisierende N-Heterozyklische Carben-Metallalkylidinkomplexe der Gruppe 6, Masterarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart **2017**.
- [252] Hauser, P., Hunger, M., Buchmeiser, M. R., *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1829-1834.
- [253] Koy, M., *N-Heterozyklische Carben-Metallalkylidinkomplexe der Gruppe 6, Masterarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart **2016**.
- [254] Lackner, A. D., Fürstner, A., *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13005-13009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12814-12818.
- [255] a) Schrock, R. R., *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177-3195; b) Buhro, W. E., Chisholm, M. H., *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 311-369.
- [256] Bittner, C., Ehrhorn, H., Bockfeld, D., Brandhorst, K., Tamm, M., *Organometallics* **2017**, *36*, 3398-3406.
- [257] Pucino, M., Mougél, V., Schowner, R., Fedorov, A., Buchmeiser, M. R., Copéret, C., *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4372-4374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4300-4302.
- [258] Strauss, S. H., *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927-942.
- [259] Zou, Y., Wang, D., Wurst, K., Kühnel, C., Reinhardt, I., Decker, U., Gurram, V., Camadanli, S., Buchmeiser, M. R., *Chem. Eur. J.* **2011**, *11*, 13832-13846.
- [260] Chen, G., Lam, W. H., Fok, W. S., Lee, H. W., Kwong, F. Y., *Chem. Asian. J.* **2007**, *2*, 306-313.
- [261] Jones, R. G., McClair, S. L., Wilkins, J. M., *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1266-1271.
- [262] Kim, J., Chun, P., Moon, H. R., *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34*, 1487-1493.
- [263] Simons, R. S., Haubrich, S. T., Mork, B. V., Niemeyer, M., Power, P. P., *Main Group Chem.* **1998**, *2*, 275-283.
- [264] Dickie, D. A., MacIntosh, I. S., Ino, D. D., He, Q., Labeodan, O. A., Jennings, M. C., Schatte, G., Walsby, C. J., Clyburne, J. A. C., *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 20-31.

V. Anhang

V.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht über die Kunststoffproduktion in Europa in Millionen Tonnen im Jahr 2013 und die prozentuale Verteilung auf die unterschiedlichen Kunststoffarten mit Anwendungsbeispielen.....	1
Abbildung 2: Strukturen von Titanocendichlorid (I), sowie der <i>ansa</i> -Metallocene nach Brintzinger (II) und Ewen (III) und die allgemeine Strukturformel der Constrained Geometry Katalysatoren (IV).....	4
Abbildung 3: Symmetrieklassifizierung der <i>ansa</i> -Metallocenkatalysatoren, basierend auf der Ligandengeometrie und die daraus resultierenden Stereoselektivität in der Olefinpolymerisation.	6
Abbildung 4: Strukturen der „Post-Metallocen“-Katalysatoren nach <i>Brookhart</i> (V), <i>Brookhart / Gibson</i> (VI) und <i>Fujita</i> (VII).	7
Abbildung 5: Vorgeschlagene Strukturen von MAO: lineare, verzweigte Ketten (VIII), Ringe (IX) und zweidimensionale Strukturen (X).	8
Abbildung 6: Aktivierungsmechanismus eines Metallocendichlorids durch MAO als Co-katalysator zur Ausbildung des aktiven Zentrums.....	9
Abbildung 7: Mechanismen des Insertionsschrittes von Olefinen am aktivierten Metallzentrum.	10
Abbildung 8: Abbruchreaktionen bei metallocenkatalysierten Olefinpolymerisationen.	12
Abbildung 9: Strukturen der Zyклоolefin-Copolymere Poly(E)-co-poly(CPE) _{VIP} (A) und Poly(E)-co-poly(NBE) _{VIP} (B).....	13
Abbildung 10: Schematischer Ablauf der Olefinmetathese.	13
Abbildung 11: Reaktionsmechanismus der Olefinmetathese nach <i>Chauvin</i>	13
Abbildung 12: Die Ring öffnende Polymerisation am Beispiel des bizyklischen Monomers Norbornen unter Verwendung der Übergangsmetallalkyliden-Komplexe auf Molybdän- und Ruthenium-Basis.....	14
Abbildung 13: Schematische Darstellung des Mechanismus der Ring öffnenden Metathese Polymerisation.	14
Abbildung 14: a) erster von <i>Fischer</i> isolierter Metallcarbenkomplex; b) von <i>Schrock</i> synthetisierter, stabiler Metall-Alkylidenkomplex auf Tantal-Basis.	15
Abbildung 15: Von <i>Schrock et al.</i> synthetisierte, wohldefinierte Katalysatoren auf a) Wolfram- und b) Molybdänbasis.	16
Abbildung 16: Darstellung der <i>syn</i> - und <i>anti</i> -Formen in Molybdänalkylidenkomplexen.	16
Abbildung 17: Darstellung der drei unterschiedlichen Polymerisationswege für Norbornen.	17

Abbildung 18: Von <i>Ivin</i> postulierter Mechanismus für den Wechsel zwischen VIP- und ROMP-aktiver Spezies.....	19
Abbildung 19: Irreversibler Wechsel von ROMP auf VIP von <i>Grubbs et al.</i>	19
Abbildung 20: Irreversibler Wechsel von VIP auf ROMP von <i>Kaminsky et al.</i>	20
Abbildung 21: Schematische Darstellung des reversiblen Wechsels zwischen einer VIP-aktiven und ROMP-aktiven Spezies und <i>vice versa</i> mittels eines α -Eliminierungs- / α -Additions-Schritts.	21
Abbildung 22: Maßgeschneiderte Komplexe von <i>Buchmeiser et al.</i> für den mehrfachen, reversiblen Wechsel zwischen VIP- und ROMP-aktiven Spezies.	21
Abbildung 23: Syntheseroute zur Herstellung von Ti-1	22
Abbildung 24: Einkristallröntgenstruktur von 5a	23
Abbildung 25: Einkristallröntgenstruktur von Ti-1	23
Abbildung 26: Postulierter Mechanismus für die Bildung von Ti-1 ausgehend von 5a und Cp^*TiCl_3	24
Abbildung 27: Einkristallröntgenstruktur von 6a	25
Abbildung 28: Synthese von Ligand 8 ausgehend von 6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-amin (7) und 3-Brombiphenyl, mit anschließender Deprotonierung und direkter Umsetzung mit Cp^*TiCl_3	26
Abbildung 29: Synthese von Ti-2 ausgehend von Ligand 4 durch Deprotonierung mit LiHMDS und Umsetzung mit Cp^*TiCl_3	26
Abbildung 30: Synthese von Ti-3 durch die Umsetzung von Ti-1 mit Benzylmagnesiumchlorid in Et_2O	28
Abbildung 31: Einkristallröntgenstruktur von Ti-3	28
Abbildung 32: <i>In situ</i> 1H NMR Messungen im variablen Temperaturbereich von $-40 - 40$ °C in Toluol- d_8 , Reaktion von Ti-1 mit Benzylmagnesiumchlorid zu Ti-3	29
Abbildung 33: Postulierter Mechanismus für die Bildung von Ti-3 , ausgehend von Ti-1 und Benzylmagnesiumchlorid.	30
Abbildung 34: ^{11}B NMR Spektren von Ti-1 im Temperaturbereich von $25 - 60$ °C in CD_2Cl_2	31
Abbildung 35: ^{11}B NMR Spektren von Ti-3 im Temperaturbereich von $25 - 80$ °C in Toluol- d_8 . .	31
Abbildung 36: 1H NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (Tabelle 2, #5), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	33
Abbildung 37: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (Tabelle 2, #5), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	34
Abbildung 38: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von Poly(NBE) _{ROMP}	35
Abbildung 39: Vier Möglichkeiten der stereoreguläre Polymerstrukturen von Poly(NBE) _{ROMP} . ..	35

Abbildung 40: Initiatoren, die für die Synthese von <i>cis, isotaktischem</i> und <i>cis, syndiotaktischem</i> Poly(NBE) verwendet wurden.	36
Abbildung 41: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)- <i>co</i> -poly(NBE) _{VIP} , hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO (Tabelle 5, #4), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	38
Abbildung 42: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)- <i>co</i> -poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (Tabelle 8, #2), in 1,2-[D ₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).	40
Abbildung 43: Vergleich der ^{13}C NMR Spektren von I) Poly(E)- <i>co</i> -poly(CPE) (in 1,2-[D ₄]Dichlorbenzol), II) Poly(E)- <i>co</i> -poly(NBE)- <i>co</i> -poly(CPE) (in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan) und III) Poly(E)- <i>co</i> -poly(NBE) (in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan).	41
Abbildung 44: ^{13}C NMR Spektrum von Polyethylen, hergestellt durch die Reaktion von Ti-2 / MAO (1:2000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	43
Abbildung 45: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)- <i>co</i> -poly(NBE) _{ROMP} , hergestellt durch die Reaktion von Ti-2 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	44
Abbildung 46: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)- <i>co</i> -poly(CPE) _{VIP} , hergestellt durch die Reaktion von Ti-2 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,2-[D ₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).	45
Abbildung 47: Schematische Darstellung des Singulett- und Triplettzustands von Carbenen. ...	49
Abbildung 48: Schematische Darstellung des Dublett- und Quartettzustands von Carbinen.	50
Abbildung 49: a) Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in der Donor-Akzeptor-Bindung bei Fischer-Carben-Komplexen; b) Resonanzstrukturen von Fischer-Carben-Komplexen.	50
Abbildung 50: a) Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse zur Ausbildung der kovalenten Bindung in Schrock-Carben-Komplexen; b) Resonanzstrukturen von Schrock-Carben-Komplexen.	51
Abbildung 51: Von <i>Bertrand et al.</i> und <i>Arduengo et al.</i> , isolierte, freie Carbene.	52
Abbildung 52: Mesomere Grenzstrukturen von Imidazol-2-yliden.	52
Abbildung 53: Übersicht einiger NHC-Klassen und die dazugehörige Nomenklatur.	52
Abbildung 54: Einfluss der Substituenten an den Stickstoffatomen auf das Wanzlick-Gleichgewicht.	53
Abbildung 55: Zusammenfassung der unterschiedlichen Einflussfaktoren auf die Eigenschaften der <i>N</i> -heterozyklischen Carbene.	54
Abbildung 56: Die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von <i>N</i> -heterozyklischen Carbenen anhand von Metall-Carbonyl-Systemen mittels IR-Spektroskopie.	54
Abbildung 57: Graphische Darstellung des Konzepts des verdeckten Volumens (% V_{bur}) nach <i>Nolan</i> und <i>Cavallo et al.</i>	55

Abbildung 58: Beispiele für C-N und C-P-chelatisierende, zweizählige NHC-Liganden in Pd-Komplexen.	56
Abbildung 59: Beispiele für chelatisierende, dreizählige NHC-Pincer-Liganden in Pd-Komplexen.	56
Abbildung 60: Ausgewählte Beispiele von chelatisierenden NHC-Liganden mit anionischen Donoreinheiten.	57
Abbildung 61: Verschiedene Synthesansätze für die Herstellung von Übergangsmetallkomplexen der Gruppe IV mit NHC-Liganden.	59
Abbildung 62: Anwendungsbereiche von Gruppe IV Metall-NHC-Komplexen.	59
Abbildung 63: Mechanismus der Polymerisation von <i>rac</i> -Lactid.	60
Abbildung 64: Copolymerisation von Epoxiden mit CO ₂ unter Verwendung verschiedener Ti-NHC-Komplexe.	61
Abbildung 65: Hydroaminierung / Zyklisierung von primären Aminoalkenen zur Synthese von Stickstoffheterozyklen unter Verwendung von M ^{IV} -NHC-Komplexen.	61
Abbildung 66: Reaktionsschema zur Polymerisation von α -Olefinen mit Gruppe ^{IV} -NHC-Komplexen.	61
Abbildung 67: Aktivitäten verschiedener Metall ^{IV} -NHC-Komplexe in der Homopolymerisation von Ethylen (E).	62
Abbildung 68: Von <i>Grubbs et al.</i> synthetisierte NHC-Metallkomplexe mit chelatisierenden Liganden und frühen Übergangsmetallen.	63
Abbildung 69: Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten und verwendeten <i>O</i> -chelatisierenden NHC-Liganden.	64
Abbildung 70: Syntheseroute zur Herstellung der <i>O</i> -chelatisierenden NHC-Liganden.	65
Abbildung 71: Synthese des NHC-Liganden L5OH·HBF₄ auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen.	66
Abbildung 72: Syntheseroute zur Herstellung des sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden L6OH·HBF₄	67
Abbildung 73: Syntheseroute zur Herstellung des sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden L7OH·HBF₄	67
Abbildung 74: Syntheseroute zur Herstellung der ungesättigten NHC-Liganden L8OH·HBF₄ und L9OH·HBF₄	68
Abbildung 75: Schematische Darstellung der Synthese der Titankomplexe Ti-4 – Ti-6	68
Abbildung 76: Einkristallröntgenstruktur von Ti-4	69
Abbildung 77: Strukturformel von Ti-12	70

Abbildung 78: Schematischer Syntheseweg zur Herstellung der gemischten $\text{TiCl}_2(\text{Aryloxo})(\text{NHC})$ -Komplexe durch Umsetzung von Ti-4 – Ti-6 mit Lithiumphenolat.	71
Abbildung 79: Einkristallröntgenstruktur von Ti-9	71
Abbildung 80: Darstellung des gemischten $\text{TiCl}_2(\text{OHIPT})(\text{OL2})$ -Komplexes Ti-10 durch Umsetzung von Ti-5 mit HIPTO in Toluol.	72
Abbildung 81: Einkristallröntgenstruktur von Ti-10	72
Abbildung 82: ^1H NMR Spektrum des $(\text{OHIPT})(\text{OL4})$ -Ti-Komplexes in C_6D_6	73
Abbildung 83: ^{13}C NMR Spektrum des $(\text{OHIPT})(\text{OL4})$ -Ti-Komplexes in C_6D_6	74
Abbildung 84: Erwartete (A) und entsprechend den NMR Spektren postulierte Struktur (B) des gemischten $(\text{Aryloxo})(\text{NHC})$ -Ti-Komplexes ausgehend vom L4OH·HBF₄ -Liganden.	75
Abbildung 85: Syntheseroute zur Herstellung von 6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-ol (27) mit anschließender Deprotonierung und versuchter Umsetzung mit Ti-NHC-Komplexen.	76
Abbildung 86: Verwendete Syntheseroute zur möglichen Herstellung eines BEt_2 -NHC-Liganden.	77
Abbildung 87: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE) _{VIP} , hergestellt durch die Reaktion von Ti-4 / MAO (1:2000:20000, 55 °C, 4 bar), in 1,2-[D ₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).	78
Abbildung 88: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-9 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	79
Abbildung 89: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-9 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	80
Abbildung 90: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-7 mit MAO (1:2000:20000, 60 °C, 3 bar), in 1,2-[D ₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).	81
Abbildung 91: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE) _{VIP} , hergestellt durch die Reaktion von Ti-13 mit MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	83
Abbildung 92: Erste homogene Alkinmetathesereaktion von disubstituierten Alkinen unter Verwendung von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ und Resorcin, nach <i>Mortreux et al.</i>	85
Abbildung 93: Reaktionsmechanismus der Alkinmetathese nach <i>Katz et al.</i>	86
Abbildung 94: Schematische Darstellung der Selbstmetathese (links) und der Kreuzmetathese (rechts) von Alkinen.	87
Abbildung 95: Allgemeine Reaktionsgleichung einer Ringschlussmetathese von Alkinen (RCAM).	88
Abbildung 96: Synthese makrozyklischer Zykoalkene mit E- und Z-konfigurierten Doppelbindungen ausgehend vom Zykoalkin.	88
Abbildung 97: Polymerisationsmechanismen der Alkinmetathese.	89

Abbildung 98: Beispiele für ROAMP-Reaktionen unter Verwendung von benzannelierten Zyklo-octinen.....	89
Abbildung 99: Beispielgleichung für ADIMET (oben) und Monomere die in der ADIMET verwendet werden (unten).....	90
Abbildung 100: Deaktivierung des Alkyldinkomplexes durch Reaktion mit terminalen Alkinen und Polymerisation des Substrats.....	91
Abbildung 101: Syntheseroute der ersten, wohldefinierten Wolfram- und Molybdänkatalysatoren für die Alkinmetathese von <i>Schrock et al.</i>	92
Abbildung 102: Aktivierung des Molybdäntriamidokomplexes Mo-8 mit Dichlormethan und die Ausbildung der Komplexe Mo-9 und Mo-10 nach <i>Fürstner et al.</i>	93
Abbildung 103: „Reductive Recycle“-Strategie nach <i>J. S. Moore</i>	94
Abbildung 104: Schematischer Ablauf der Nitril / Alkin-Kreuzmetathese (NACM) (blau) und anschließender Alkin-Kreuzmetathese (ACM) basierend auf der reversiblen Umwandlung zwischen Metallnitridkomplex (1) und Metallalkylidinkomplex (4).....	95
Abbildung 105: Winkelabhängige $p_{\pi} \rightarrow d$ -Donoreigenschaft von Triphenylsilanolatliganden in Molybdänalkylidinkomplexen.	96
Abbildung 106: Synthese luft- und feuchtigkeitsstabiler Tris-(triphenylsilanolat)-Molybdännitridkomplexe.....	96
Abbildung 107: Synthese von Molybdänbenzylidinkomplexen mit Triphenylsilanolatliganden.	97
Abbildung 108: Katalysatordesignprinzip für die Alkinmetathese nach <i>Tamm et al.</i> (links); die mesomeren Grenzstrukturen von Imidazolium-2-iminatoliganden (rechts).	98
Abbildung 109: Von <i>Tamm et al.</i> publizierte Imidazolin-2-iminato- und Imidazolidin-2-iminato-Alkyldinkomplexe auf Wolfram- und Molybdänbasis.	99
Abbildung 110: Metatheseaktive Molybdänalkylidinkatalysatoren auf Basis multidentater Triphenylamin- und Triphenylsilanolatliganden nach <i>Zhang et al.</i> (links); Von <i>Fürstner et al.</i> verwendete Trisilanolatderivate für die Synthese von Zwei-Komponenten Alkinmetathesekatalysatoren (rechts).	101
Abbildung 111: Von <i>Veige et al.</i> synthetisierte Wolframalkylidinkomplexe mit OCO- und ONO-Pincerliganden (links); ONO-Pincer-Molybdänalkylidinkomplex von <i>Fischer et al.</i> (rechts).....	101
Abbildung 112: Katalysatordesignprinzip für die Metallalkylidinkomplexe mit NHC-Liganden nach <i>Buchmeiser</i> , basierend auf den Tris(hexafluoro)- ^t -butanolat-Alkyldinkomplexen von <i>Tamm et al.</i>	102
Abbildung 113: Die im Arbeitskreis <i>Buchmeiser</i> von <i>M. Koy</i> und <i>J. Groos</i> synthetisierten neutralen und kationischen Molybdänalkylidinkomplexe mit mono- und bidentaten NHC-Liganden.....	103

Abbildung 114: Von <i>P. Hauser</i> synthetisierte, auf Silika immobilisierte Molybdänalkylidin-NHC-Komplexe.	103
Abbildung 115: Syntheseweg zur Herstellung von $\text{WBr}_3\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}\cdot\text{DME}$	104
Abbildung 116: Übersicht über die synthetisierten Wolframkomplexe $[\text{MesC}\equiv\text{W}[\text{OC}(\text{CF}_3)_n(\text{R})_{3-n}]_3$ ($n = 1\text{-}3$; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) mit THF oder DME als koordinierendes Lösungsmittel.	105
Abbildung 117: Übersicht über die verwendeten <i>O</i> -chelatisierenden NHC-Liganden zur Umsetzung mit den Wolframkomplexen.	106
Abbildung 118: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL4}\cdot\text{H})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_3$ (W-7) in C_6D_6	106
Abbildung 119: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL4}\cdot\text{H})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_3$ (W-7) in C_6D_6	107
Abbildung 120: Postulierte Struktur von W-7	107
Abbildung 121: Strukturen der synthetisierten Komplexe W-4 und W-6 , hergestellt durch die Umsetzung der deprotonierten NHC-Liganden OL2 und OL3 mit W-1 in Toluol.	108
Abbildung 122: Einkristallröntgenstruktur von W-4 (links: Konformer A, rechts: Konformer B).	108
Abbildung 123: Struktur des synthetisierten Komplexes W-5 , hergestellt durch die Umsetzung des deprotonierten NHC-Liganden OL2 mit W-3 in Toluol.	109
Abbildung 124: Versuchte Darstellung des kationischen-NHC-Komplexes W-8 $\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4$ durch den Alkoxidaustausch von W-4 mit Dimethylanilinhydrochlorid und anschließender Umsetzung von W-8 mit $\text{NaB}(\text{Ar}^{\text{F}})_4$	110
Abbildung 125: Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Wolframalkylidinkomplexe mit Alkoxid- und chelatisierenden NHC-Liganden.	111
Abbildung 126: ^1H NMR Spektrum von Bis(6-brompyrid-2-yl)amin (3) in CDCl_3	190
Abbildung 127: ^{13}C NMR Spektrum von Bis(6-brompyrid-2-yl)amin (3) in CDCl_3	191
Abbildung 128: ^1H NMR Spektrum von Bis(6-(2-bromphenyl)pyrid-2-yl)amin (4) in CD_2Cl_2	192
Abbildung 129: ^{13}C NMR Spektrum von Bis(6-(2-bromphenyl)pyrid-2-yl)amin (4) in CD_2Cl_2	193
Abbildung 130: ^1H NMR Spektrum von Bis(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin (5a) in Aceton- d_6	194
Abbildung 131: ^{13}C NMR Spektrum von Bis(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin (5a) in CD_2Cl_2	195
Abbildung 132: ^{11}B NMR Spektrum von Bis(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin (5a) in Toluol- d_8	196
Abbildung 133: ^1H NMR Spektrum von <i>N</i> -(6-(2-Bromphenyl)pyrid-2-yl)- <i>N</i> -(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amin (6a) in Aceton- d_6	197
Abbildung 134: ^{13}C NMR Spektrum von <i>N</i> -(6-(2-Bromphenyl)pyrid-2-yl)- <i>N</i> -(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amin (6a) in Aceton- d_6	198

Abbildung 135: ^{11}B NMR Spektrum von <i>N</i> -(6-(2-Bromphenyl)pyrid-2-yl)- <i>N</i> -(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amin (6a) in Toluol- d_8	199
Abbildung 136: ^1H NMR Spektrum von <i>N</i> -((1,1'-Biphenyl)-3-yl)- <i>N</i> -(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amin (8) in CD_2Cl_2	200
Abbildung 137: ^{13}C NMR Spektrum von <i>N</i> -((1,1'-Biphenyl)-3-yl)- <i>N</i> -(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amin (8) in CD_2Cl_2	201
Abbildung 138: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-1 in C_6D_6	202
Abbildung 139: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-1 in C_6D_6	203
Abbildung 140: Variable-Temperatur ^{11}B NMR Spektren von Komplex Ti-1 in CD_2Cl_2 im Temperaturbereich von 25 °C – 60 °C.....	204
Abbildung 141: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-2 in C_6D_6	205
Abbildung 142: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-2 in C_6D_6	206
Abbildung 143: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-3 in C_6D_6	207
Abbildung 144: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-3 in C_6D_6	208
Abbildung 145: Variable-Temperatur ^{11}B NMR Spektren von Komplex Ti-3 in Toluol- d_8 im Temperaturbereich von 25 °C – 80 °C.....	209
Abbildung 146: ^1H NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -(2,6-diisopropylphenyl)amidethylester (10-1) in CDCl_3	210
Abbildung 147: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -(2,6-diisopropylphenyl)amidethylester (10-1) in CDCl_3	211
Abbildung 148: ^1H NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -(2,4,6-trimethylphenyl)amidethylester (10-2) in CDCl_3	212
Abbildung 149: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -(2,4,6-trimethylphenyl)amidethylester (10-2) in CDCl_3	213
Abbildung 150: ^1H NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)amidethylester (10-3) in CDCl_3	214
Abbildung 151: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)amidethylester (10-3) in CDCl_3	215
Abbildung 152: ^1H NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -(t butyl)amidethylester (10-4) in CDCl_3	216
Abbildung 153: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -(t butyl)amidethylester (10-4) in CDCl_3 ...	217
Abbildung 154: ^1H NMR Spektrum von <i>N</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)- <i>N'</i> -(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-1) in CDCl_3	218
Abbildung 155: ^{13}C NMR Spektrum von <i>N</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)- <i>N'</i> -(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-1) in CDCl_3	219

Abbildung 156: ^1H NMR Spektrum von <i>N</i> -(2,4,6-Trimethylphenyl)- <i>N'</i> -(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-2) in CDCl_3 .	220
Abbildung 157: ^{13}C NMR Spektrum von <i>N</i> -(2,4,6-Trimethylphenyl)- <i>N'</i> -(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-2) in CDCl_3 .	221
Abbildung 158: ^1H NMR Spektrum von <i>N</i> -(2,6-Dimethylphenyl)- <i>N'</i> -(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-3) in CDCl_3 .	222
Abbildung 159: ^{13}C NMR Spektrum von <i>N</i> -(2,6-Dimethylphenyl)- <i>N'</i> -(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-3) in CDCl_3 .	223
Abbildung 160: ^1H NMR Spektrum von <i>N</i> -(<i>t</i> -Butyl)- <i>N'</i> -(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-4) in CDCl_3 .	224
Abbildung 161: ^{13}C NMR Spektrum von <i>N</i> -(<i>t</i> -Butyl)- <i>N'</i> -(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-4) in CD_3CN .	225
Abbildung 162: ^1H NMR Spektrum des NHC-Liganden L1OH · HBF_4 in $\text{DMSO-}d_6$.	226
Abbildung 163: ^{13}C NMR Spektrum des NHC-Liganden L1OH · HBF_4 in CDCl_3 .	227
Abbildung 164: ^{19}F NMR Spektrum des NHC-Liganden L1OH · HBF_4 in CDCl_3 .	228
Abbildung 165: ^1H NMR Spektrum des NHC-Liganden L2OH · HBF_4 in $\text{DMSO-}d_6$.	229
Abbildung 166: ^{13}C NMR Spektrum des NHC-Liganden L2OH · HBF_4 in $\text{DMSO-}d_6$.	230
Abbildung 167: ^{19}F NMR Spektrum des NHC-Liganden L2OH · HBF_4 in $\text{DMSO-}d_6$.	231
Abbildung 168: ^1H NMR Spektrum des NHC-Liganden L3OH · HBF_4 in CD_3CN .	232
Abbildung 169: ^{13}C NMR Spektrum des NHC-Liganden L3OH · HBF_4 in CD_3CN .	233
Abbildung 170: ^{19}F NMR Spektrum des NHC-Liganden L3OH · HBF_4 in CDCl_3 .	234
Abbildung 171: ^1H NMR Spektrum des NHC-Liganden L4OH · HBF_4 in $\text{DMSO-}d_6$.	235
Abbildung 172: ^{13}C NMR Spektrum des NHC-Liganden L4OH · HBF_4 in CD_3CN .	236
Abbildung 173: ^{19}F NMR Spektrum des NHC-Liganden L4OH · HBF_4 in CD_3CN .	237
Abbildung 174: ^1H NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -methylamidethylester (12) in CDCl_3 .	238
Abbildung 175: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -methylamidethylester (12) in CDCl_3 .	239
Abbildung 176: ^1H NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -(2-hydroxyphenyl)amidethylester (13) in $\text{DMSO-}d_6$.	240
Abbildung 177: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -(2-hydroxyphenyl)amidethylester (13) in $\text{DMSO-}d_6$.	241
Abbildung 178: ^1H NMR Spektrum von <i>N</i> -Methyl- <i>N'</i> -(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (14) in $\text{DMSO-}d_6$.	242
Abbildung 179: ^{13}C NMR Spektrum von <i>N</i> -Methyl- <i>N'</i> -(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (14) in $\text{DMSO-}d_6$.	243
Abbildung 180: ^1H NMR Spektrum des NHC-Liganden L5OH · HBF_4 in $\text{DMSO-}d_6$.	244

Abbildung 181: ^{13}C NMR Spektrum des NHC-Liganden L5OH·HBF₄ in DMSO- <i>d</i> ₆	245
Abbildung 182: ^{19}F NMR Spektrum des NHC-Liganden L5OH·HBF₄ in DMSO- <i>d</i> ₆	246
Abbildung 183: ^1H NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -mesitylmonoamid (15) in CDCl ₃	247
Abbildung 184: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -mesitylmonoamid (15) in CDCl ₃	248
Abbildung 185: ^1H NMR Spektrum von 2-(<i>t</i> -Butyl)-4-methyl-6-nitrophenol (16) in CDCl ₃	249
Abbildung 186: ^{13}C NMR Spektrum von 2-(<i>t</i> -Butyl)-4-methyl-6-nitrophenol (16) in CDCl ₃	250
Abbildung 187: ^1H NMR Spektrum von 2-Amino-6-(<i>t</i> -butyl)-4-methylphenol (17) in CDCl ₃	251
Abbildung 188: ^{13}C NMR Spektrum von 2-Amino-6-(<i>t</i> -butyl)-4-methylphenol (17) in CDCl ₃	252
Abbildung 189: ^1H NMR Spektrum von <i>N</i> -(2,4,6-Trimethylphenyl)- <i>N'</i> -(3-(<i>t</i> -butyl)-2-hydroxy-5-methylphenyl)-oxaldiamid (18) in CDCl ₃	253
Abbildung 190: ^{13}C NMR Spektrum von <i>N</i> -(2,4,6-Trimethylphenyl)- <i>N'</i> -(3-(<i>t</i> -butyl)-2-hydroxy-5-methylphenyl)-oxaldiamid (18) in CD ₃ CN.....	254
Abbildung 191: ^1H NMR Spektrum des NHC-Liganden L6OH·HBF₄ in CDCl ₃	255
Abbildung 192: ^{13}C NMR Spektrum des NHC-Liganden L6OH·HBF₄ in DMSO- <i>d</i> ₆	256
Abbildung 193: ^{19}F NMR Spektrum des NHC-Liganden L6OH·HBF₄ in DMSO- <i>d</i> ₆	257
Abbildung 194: ^1H NMR Spektrum von 3,5-Di- <i>t</i> -butyl-zyklohexa-3,5-dien-1,2-dion (19) in CDCl ₃	258
Abbildung 195: ^{13}C NMR Spektrum von 3,5-Di- <i>t</i> -butyl-zyklohexa-3,5-dien-1,2-dion (19) in CDCl ₃	259
Abbildung 196: ^1H NMR Spektrum von 2-Amino-4,6-di- <i>t</i> -butylphenol (20) in CDCl ₃	260
Abbildung 197: ^{13}C NMR Spektrum von 2-Amino-4,6-di- <i>t</i> -butylphenol (20) in CDCl ₃	261
Abbildung 198: ^1H NMR Spektrum von <i>N</i> -(2,4,6-Trimethylphenyl)- <i>N'</i> -(3,5-di- <i>t</i> -butyl-2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (21) in CDCl ₃	262
Abbildung 199: ^{13}C NMR Spektrum von <i>N</i> -(2,4,6-Trimethylphenyl)- <i>N'</i> -(3,5-di- <i>t</i> -butyl-2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (21) in CD ₃ CN.....	263
Abbildung 200: ^1H NMR Spektrum des NHC-Liganden L7OH·HBF₄ in CDCl ₃	264
Abbildung 201: ^{13}C NMR Spektrum des NHC-Liganden L7OH·HBF₄ in CDCl ₃	265
Abbildung 202: ^{19}F NMR Spektrum des NHC-Liganden L7OH·HBF₄ in CDCl ₃	266
Abbildung 203: ^1H NMR Spektrum von 4-Brom-2,4,6-tri- <i>t</i> -butylzyklohexa-2,5-dien-1-on (22) in CDCl ₃	267
Abbildung 204: ^{13}C NMR Spektrum von 4-Brom-2,4,6-tri- <i>t</i> -butylzyklohexa-2,5-dien-1-on (22) in CD ₂ Cl ₂	268
Abbildung 205: ^1H NMR Spektrum von 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1 <i>H</i> -imidazol (23-1) in CD ₂ Cl ₂	269

Abbildung 206: ^{13}C NMR Spektrum von 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1 <i>H</i> -imidazol (23-1) in CD_2Cl_2 .	270
Abbildung 207: ^1H NMR Spektrum von 1-(t Butyl)-1 <i>H</i> -imidazol (23-2) in CD_2Cl_2 .	271
Abbildung 208: ^{13}C NMR Spektrum von 1-(t Butyl)-1 <i>H</i> -imidazol (23-2) in CD_2Cl_2 .	272
Abbildung 209: ^1H NMR Spektrum des NHC-Liganden L8OH · HBF₄ in CD_2Cl_2 .	273
Abbildung 210: ^{13}C NMR Spektrum des NHC-Liganden L8OH · HBF₄ in CD_2Cl_2 .	274
Abbildung 211: ^{19}F NMR Spektrum des NHC-Liganden L8OH · HBF₄ in CD_2Cl_2 .	275
Abbildung 212: ^1H NMR Spektrum des NHC-Liganden L9OH · HBF₄ in CD_2Cl_2 .	276
Abbildung 213: ^{13}C NMR Spektrum des NHC-Liganden L9OH · HBF₄ in CD_2Cl_2 .	277
Abbildung 214: ^{19}F NMR Spektrum des NHC-Liganden L9OH · HBF₄ in CD_2Cl_2 .	278
Abbildung 215: ^1H NMR Spektrum von 6-(2-Bromphenyl)pyridin-2-ol (25) in $\text{DMSO-}d_6$.	279
Abbildung 216: ^{13}C NMR Spektrum von 6-(2-Bromphenyl)pyridin-2-ol (25) in $\text{DMSO-}d_6$.	280
Abbildung 217: ^1H NMR Spektrum von 2-(2-Bromphenyl)-6-((t butyldimethylsilyl)oxy)pyridin (26) in CDCl_3 .	281
Abbildung 218: ^{13}C NMR Spektrum von 2-(2-Bromphenyl)-6-((t butyldimethylsilyl)oxy)pyridin (26) in CDCl_3 .	282
Abbildung 219: ^1H NMR Spektrum von 6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-ol (27) in $\text{Aceton-}d_6$.	283
Abbildung 220: ^{13}C NMR Spektrum von 6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-ol (27) in $\text{Aceton-}d_6$.	284
Abbildung 221: ^1H NMR Spektrum von 2,6-Trip ₂ C ₆ H ₃ OH (HIPTO, 28) in C_6D_6 .	285
Abbildung 222: ^{13}C NMR Spektrum von 2,6-Trip ₂ C ₆ H ₃ OH (HIPTO, 28) in C_6D_6 .	286
Abbildung 223: ^1H NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amidethylester (29) in CDCl_3 .	287
Abbildung 224: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure- <i>N</i> -(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amidethylester (29) in CDCl_3 .	288
Abbildung 225: ^1H NMR Spektrum von 2-((t Butyldimethylsilyl)oxy)anilin (30) in CDCl_3 .	289
Abbildung 226: ^{13}C NMR Spektrum von 2-((t Butyldimethylsilyl)oxy)anilin (30) in CDCl_3 .	290
Abbildung 227: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-4 in C_6D_6 .	291
Abbildung 228: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-4 in C_6D_6 / CD_3CN .	292
Abbildung 229: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-5 in C_6D_6 / CD_3CN .	293
Abbildung 230: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-6 in C_6D_6 / CD_3CN .	294
Abbildung 231: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-7 in C_6D_6 .	295
Abbildung 232: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-7 in C_6D_6 .	296
Abbildung 233: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-9 in C_6D_6 .	297

Abbildung 234: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-9 in C_6D_6	298
Abbildung 235: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-10 in C_6D_6	299
Abbildung 236: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-10 in C_6D_6	300
Abbildung 237: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-11 in C_6D_6	301
Abbildung 238: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-11 in C_6D_6	302
Abbildung 239: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-12 in C_6D_6	303
Abbildung 240: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-12 in C_6D_6	304
Abbildung 241: ^1H NMR Spektrum von $\text{WBr}_3\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}\cdot\text{DME}$ in CD_2Cl_2	305
Abbildung 242: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{WBr}_3\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}\cdot\text{DME}$ in CD_2Cl_2	306
Abbildung 243: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ (W-1) in C_6D_6	307
Abbildung 244: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ (W-1) in CD_2Cl_2 .	308
Abbildung 245: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ (W-1) in C_6D_6	309
Abbildung 246: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ (W-2(DME)) in CD_2Cl_2	310
Abbildung 247: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ (W-2(DME)) in CD_2Cl_2	311
Abbildung 248: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ (W-2(DME)) in CD_2Cl_2	312
Abbildung 249: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{THF}_2$ (W-2(THF)) in C_6D_6	313
Abbildung 250: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{THF}_2$ (W-2(THF)) in C_6D_6	314
Abbildung 251: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{THF}_2$ (W-2(THF)) in C_6D_6	315
Abbildung 252: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)_3\cdot\text{THF}$ (W-3) in C_6D_6 ..	316
Abbildung 253: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)_3\cdot\text{THF}$ (W-3) in C_6D_6 ..	317
Abbildung 254: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)_3\cdot\text{THF}$ (W-3) in C_6D_6 ..	318
Abbildung 255: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL}2)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (W-4) in C_6D_6	319
Abbildung 256: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL}2)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (W-4) in C_6D_6	320
Abbildung 257: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL}2)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (W-4) in C_6D_6	321
Abbildung 258: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL}2)(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)_2$ (W-5) in C_6D_6 .	322
Abbildung 259: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL}2)(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)_2$ (W-5) in C_6D_6 .	323
Abbildung 260: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL}2)(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)_2$ (W-5) in C_6D_6 .	324
Abbildung 261: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL}3)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (W-6) in C_6D_6	325
Abbildung 262: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL}3)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (W-6) in C_6D_6	326

Abbildung 263: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL3)(OCMe(CF}_3)_2)_2$ (W-6) in C_6D_6 ...	327
Abbildung 264: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL4}\cdot\text{H)(OCMe(CF}_3)_2)_3$ (W-7) in C_6D_6 .	328
Abbildung 265: ^1H NMR Spektrum von $\text{WCl}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL2)(OCMe(CF}_3)_2)$ (W-8) in C_6D_6 ...	329
Abbildung 266: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{WCl}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL2)(OCMe(CF}_3)_2)$ (W-8) in C_6D_6 ..	330
Abbildung 267: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{WCl}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL2)(OCMe(CF}_3)_2)$ (W-8) in C_6D_6 ..	331
Abbildung 268: ^1H NMR Spektrum des kationischen Komplexes W-8 $\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4$ in C_6D_6 (Rohprodukt).....	332
Abbildung 269: ^{19}F NMR Spektrum des kationischen Komplexes W-8 $\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4$ in C_6D_6 (Rohprodukt).....	333
Abbildung 270: ^1H NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).....	334
Abbildung 271: ^{13}C NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).....	334
Abbildung 272: ^1H NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:1000, 50 °C), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).....	335
Abbildung 273: ^1H NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:1000, 60 °C), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).....	335
Abbildung 274: ^1H NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:1000, 70 °C), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).....	336
Abbildung 275: ^1H NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 50 °C), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).....	336
Abbildung 276: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 50 °C), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).....	337
Abbildung 277: ^1H NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 70 °C), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).....	337
Abbildung 278: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:1000, 50 C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).....	338
Abbildung 279: ^1H NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).....	338
Abbildung 280: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).....	339
Abbildung 281: ^1H NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 75 °C, 4 bar), in 1,2-[D ₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).....	339
Abbildung 282: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 75 °C, 4 bar), in 1,2-[D ₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).....	340

Abbildung 283: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 2 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	340
Abbildung 284: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 60 °C, 2 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	341
Abbildung 285: ^1H NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 60 °C, 4 bar), in 1,2-[D ₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).	341
Abbildung 286: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 60 °C, 4 bar), in 1,2-[D ₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).	342
Abbildung 287: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000:20000, 55 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	342
Abbildung 288: ^1H NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000:20000, 65 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	343
Abbildung 289: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000:20000, 65 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	343
Abbildung 290: ^{13}C NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-4 / MAO (1:2000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	344
Abbildung 291: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-4 / MAO (1:2000:20000, 60 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	344
Abbildung 292: ^1H NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-4 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	345
Abbildung 293: ^1H NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-4 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,2-[D ₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).	345
Abbildung 294: ^{13}C NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-7 / MAO (1:2000, 60 °C, 3 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	346
Abbildung 295: ^{13}C NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-9 / MAO (1:2000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	346
Abbildung 296: ^{13}C NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-10 / [Ph ₃ C ⁺ B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻] / Al ⁱ Bu ₃ (1:1:350, 60 °C, 4 bar), 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	347
Abbildung 297: ^{13}C NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-13 / MAO (1:2000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).	347

Abbildung 298: HT-GPC-Kalibrierungskurve mit Polystyrol-Standards (<i>Polymer Labs</i>) im Bereich von 162 - 6 035 000 g·mol ⁻¹	348
Abbildung 299: HT-GPC-Kurve von Poly(E)- <i>co</i> -poly(NBE) _{VIP} , hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO (Tabelle 5, #4) (löslicher Anteil).....	349
Abbildung 300: HT-GPC-Kurve von Poly(E)- <i>co</i> -poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO (Tabelle 8, #4) (löslicher Anteil).....	349
Abbildung 301: HT-GPC-Kurve von Poly(E)- <i>co</i> -poly(NBE) _{VIP} - <i>co</i> -poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO (Tabelle 9, #1) (löslicher Anteil).	350
Abbildung 302: DSC-Kurve von Poly(E)- <i>co</i> -poly(NBE) _{VIP} , hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO (Tabelle 5, #4) (löslicher Anteil).....	350
Abbildung 303: DSC-Kurve von Poly(E)- <i>co</i> -poly(NBE) _{VIP} - <i>co</i> -poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO (Tabelle 9, #1) (löslicher Anteil).	351
Abbildung 304: Einkristallröntgenstruktur von Komplex Ti-4	353
Abbildung 305: Einkristallröntgenstruktur von Komplex Ti-9	369
Abbildung 306: Einkristallröntgenstruktur von Komplex Ti-10	385
Abbildung 307: Einkristallröntgenstruktur von W≡CC ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe(OL ₂)(OCMe(CF ₃) ₂) ₂ (W-4), links: Konformer A, rechts: Konformer B.	408

V.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnisse der Homopolymerisation von E, hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO.....	32
Tabelle 2: Ergebnisse der Homopolymerisation von NBE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO.....	33
Tabelle 3: Chemische Verschiebungen δ [ppm] von publizierten und synthetisierten <i>cis</i> , <i>it</i> und <i>cis</i> , <i>syn</i> Poly(NBE) (^{13}C NMR, CDCl_3 , 22 °C).	36
Tabelle 4: : Chemische Verschiebungen δ [ppm] von <i>cis</i> , <i>it</i> und <i>cis</i> , <i>syn</i> Poly(NBE) hergestellt durch S1 und S2 , sowie von Poly(NBE) hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO (^{13}C NMR, 1,1,2,2-[D ₂]Tetrachlorethan, 22 °C).....	37
Tabelle 5: Ergebnisse der Copolymerisation von E mit NBE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO.....	37
Tabelle 6: T_g - und T_m -Bereiche von Poly(E)- <i>co</i> -poly(NBE) _{VIP} , hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO.....	39
Tabelle 7: T_{recryst} -Bereiche von Poly(E)- <i>co</i> -poly(NBE) _{VIP} , hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO.....	39
Tabelle 8: Ergebnisse der Copolymerisation von E mit CPE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO.....	40
Tabelle 9: Ergebnisse der Terpolymerisation von E mit NBE und CPE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO.	41
Tabelle 10: T_g - und T_m -Bereiche von Poly(E)- <i>co</i> -poly(NBE) _{VIP} - <i>co</i> -poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO.	42
Tabelle 11: T_{recryst} -Bereiche von Poly(E)- <i>co</i> -poly(NBE) _{VIP} - <i>co</i> -poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO.	42
Tabelle 12: Ergebnisse der Deprotonierung des L4OH·HBF₄ -Liganden mit unterschiedlichen Basen und Äquivalenten.	74
Tabelle 13: Zusammenfassung der Aktivitäten der verschiedenen Ti-NHC-Katalysatoren in der Homo- und Copolymerisation von Ethylen mit Zyklopenten und Norbornen.	84
Tabelle 14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplex Ti-4	353
Tabelle 15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) and äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für Ti-4 . U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.	354
Tabelle 16: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Ti-4	356
Tabelle 17: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für Ti-4 . Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$	363

Tabelle 18: Wasserstoff Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Ti-4	364
Tabelle 19: Torsionswinkel [$^\circ$] für Ti-4	365
Tabelle 20: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplex Ti-9	369
Tabelle 21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) and äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Ti-9 . $U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.....	370
Tabelle 22: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für Ti-9	372
Tabelle 23: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Ti-9 . Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$	379
Tabelle 24: Wasserstoff Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Ti-9	381
Tabelle 25: Torsionswinkel [$^\circ$] für Ti-9	382
Tabelle 26: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplex Ti-10	386
Tabelle 27: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) and äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Ti-10 . $U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.....	387
Tabelle 28: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für Ti-10	388
Tabelle 29: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Ti-10 . Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$	400
Tabelle 30: Wasserstoff Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Ti-10	402
Tabelle 31: Torsionswinkel [$^\circ$] für Ti-10	404
Tabelle 32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplex W-4	408
Tabelle 33: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) and äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für W-4 . $U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.	409
Tabelle 34: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für W-4	412
Tabelle 35: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für W-4 . Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$	429
Tabelle 36: Wasserstoff Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für W-4	433
Tabelle 37: Torsionswinkel [$^\circ$] für W-4	435

V.3 NMR Spektren der Liganden und Komplexe (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{11}B)

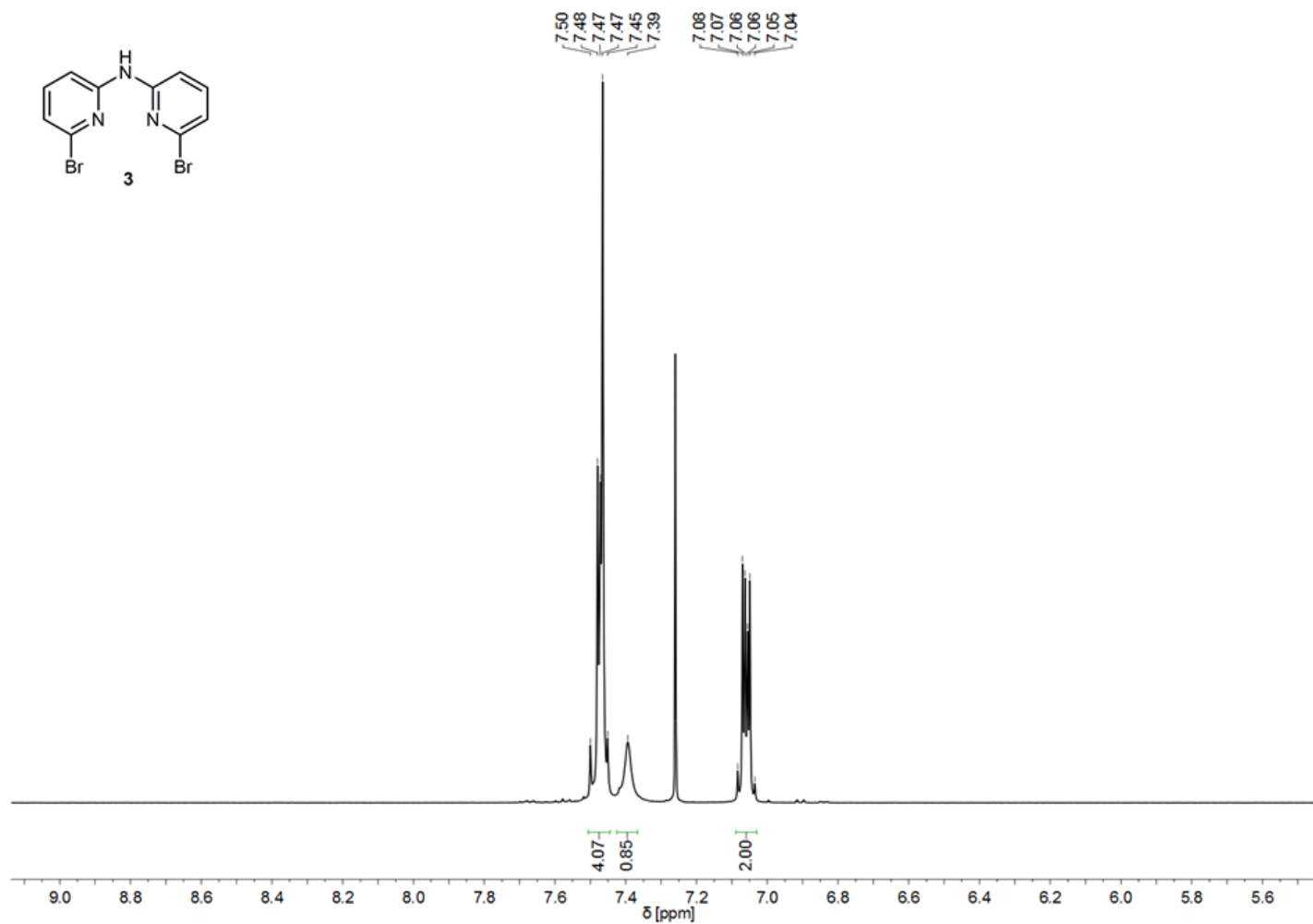


Abbildung 126: ^1H NMR Spektrum von Bis(6-bromopyrid-2-yl)amin (**3**) in CDCl₃.

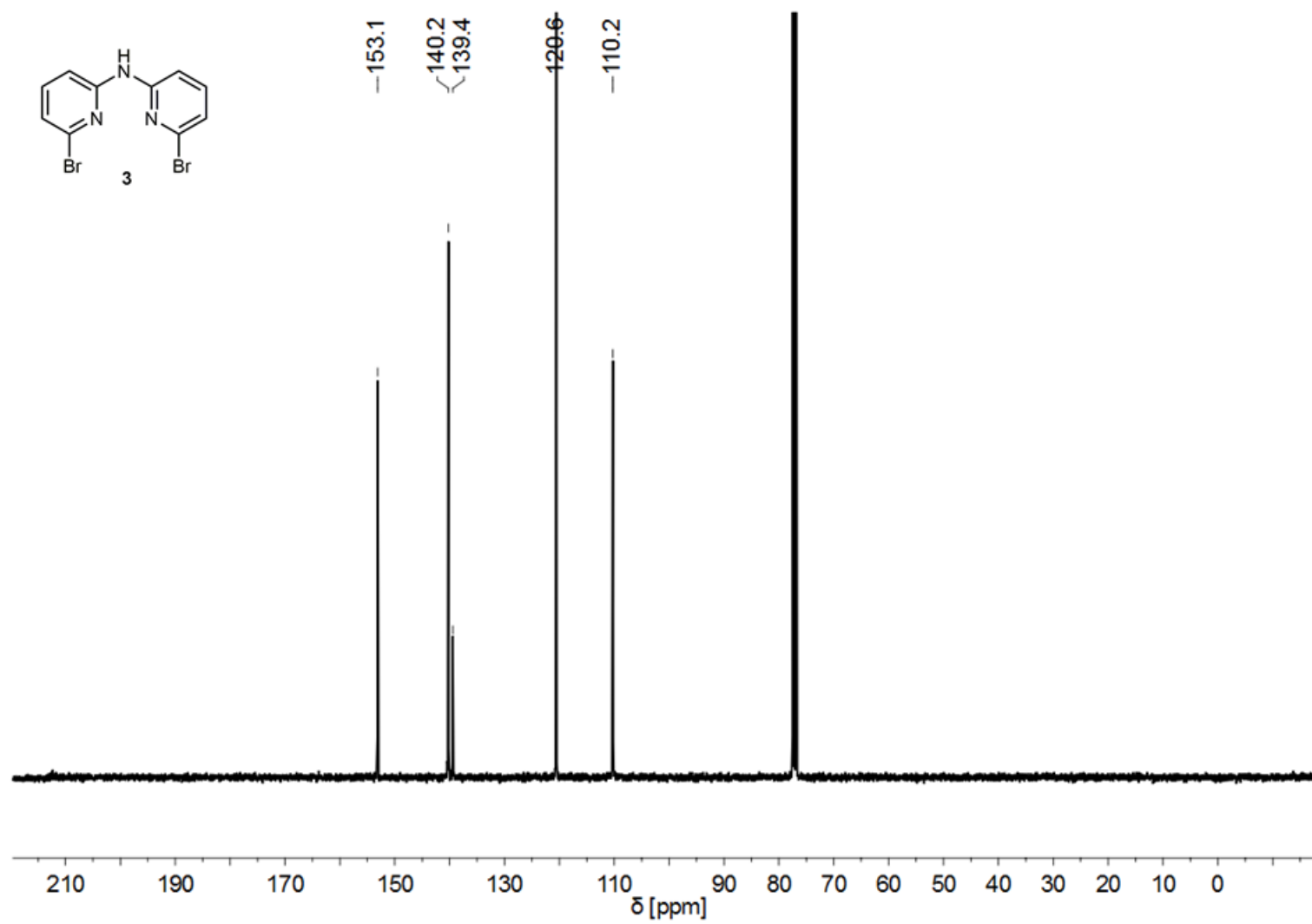


Abbildung 127: ^{13}C NMR Spektrum von Bis(6-bromopyrid-2-yl)amin (**3**) in CDCl_3 .

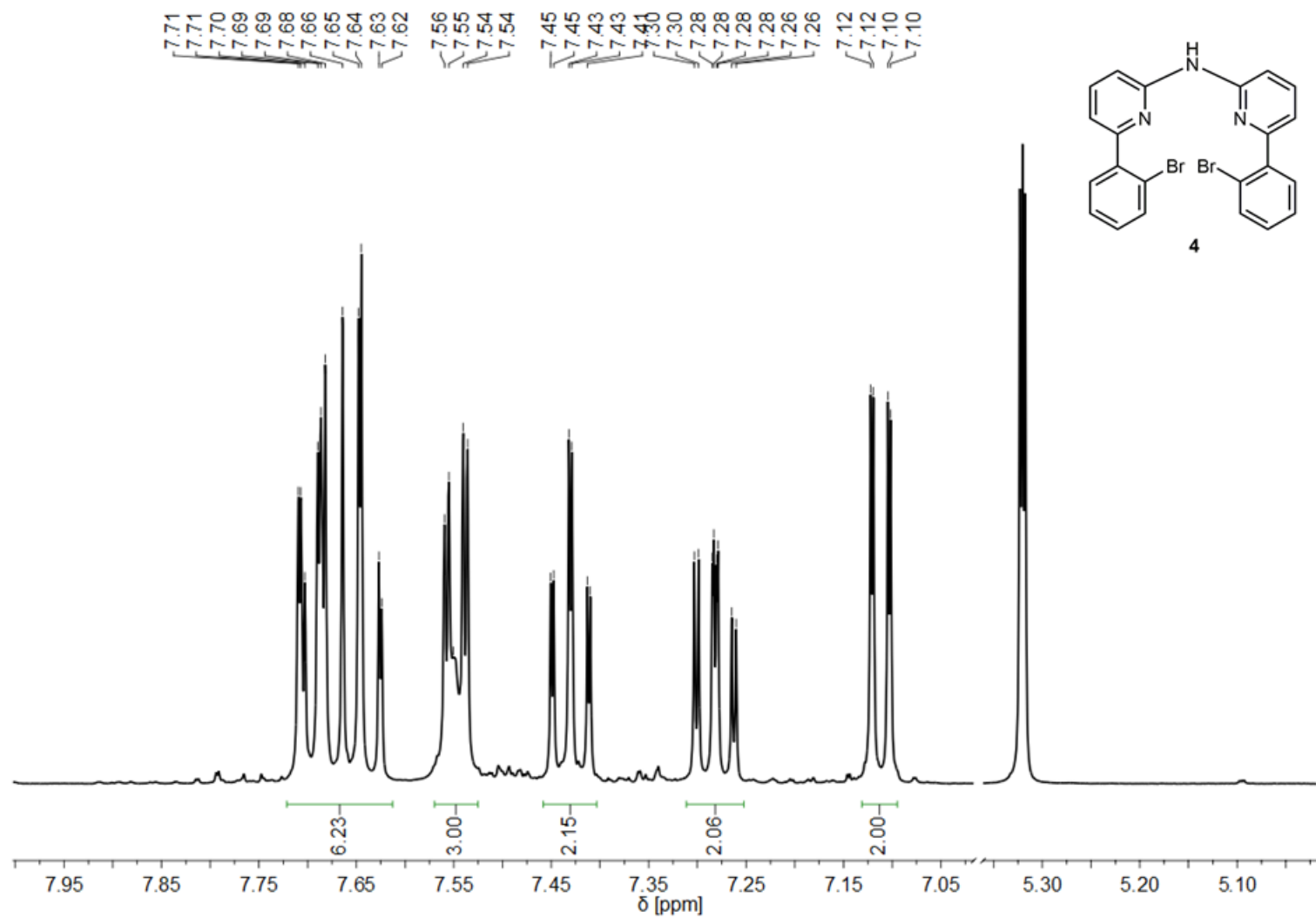


Abbildung 128: ^1H NMR Spektrum von Bis(6-(2-bromphenyl)pyrid-2-yl)amin (**4**) in CD_2Cl_2 .

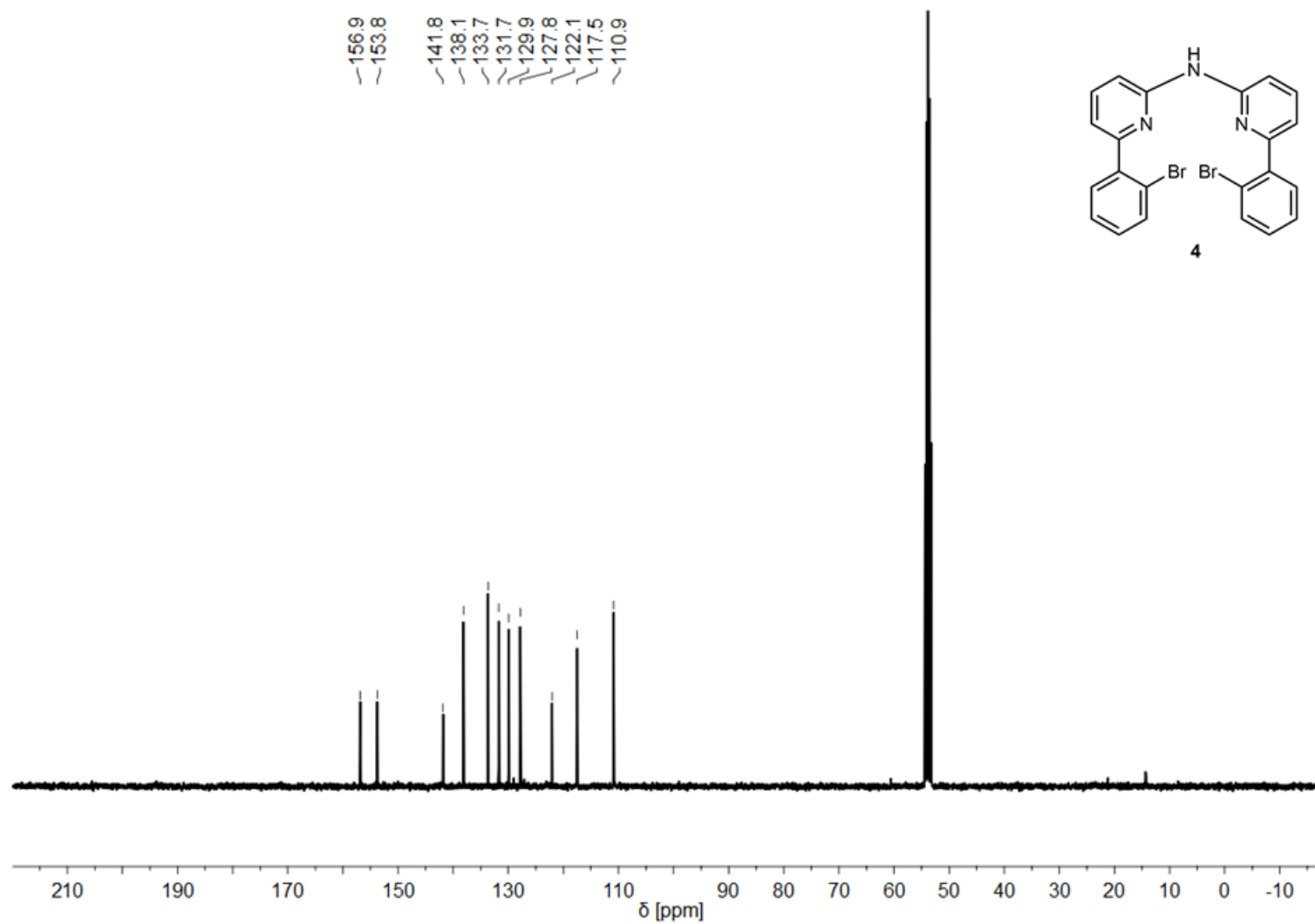


Abbildung 129: ^{13}C NMR Spektrum von Bis(6-(2-bromophenyl)pyrid-2-yl)amin (4) in CD_2Cl_2 .

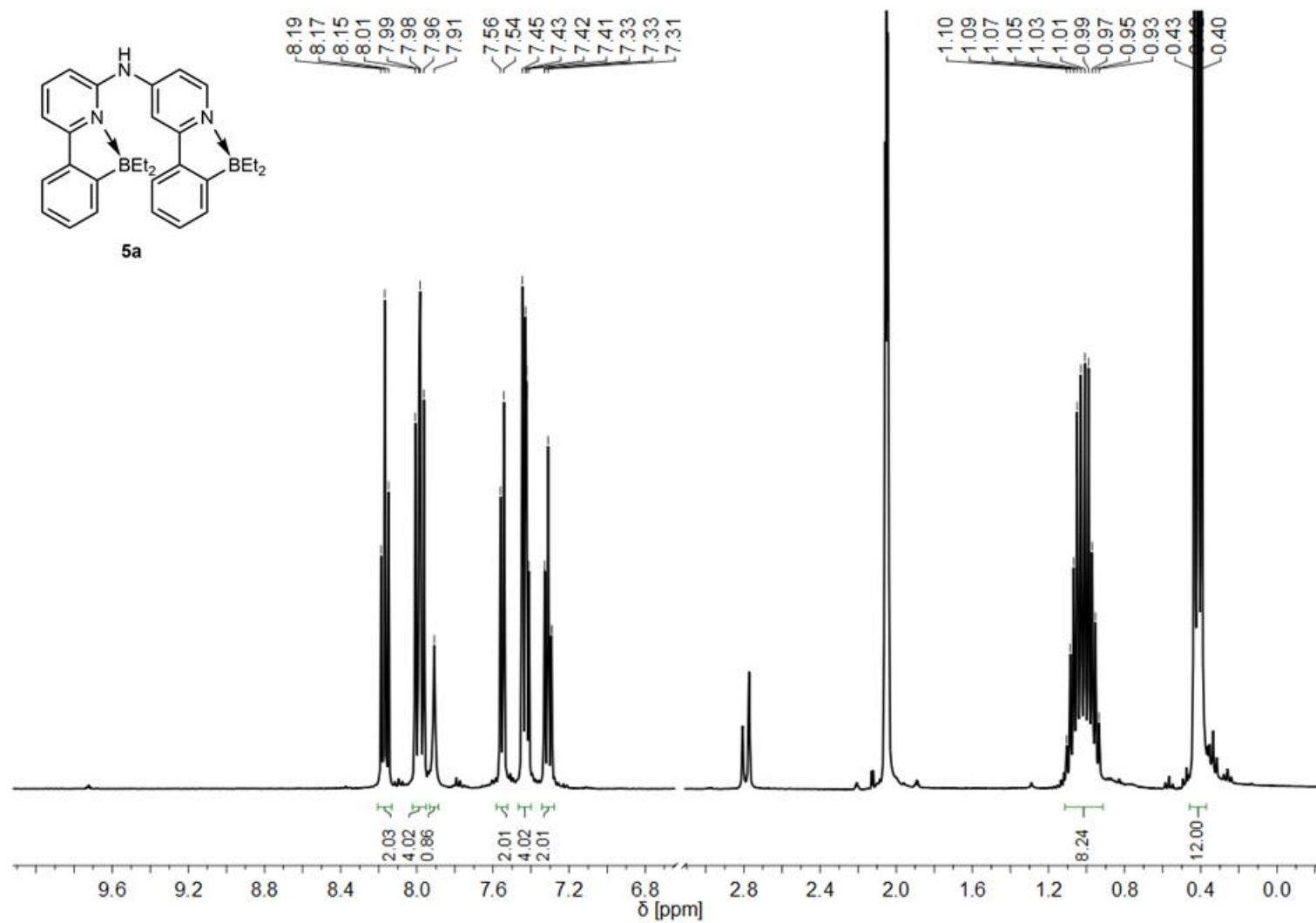


Abbildung 130: ^1H NMR Spektrum von Bis(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin (**5a**) in Aceton- d_6 .

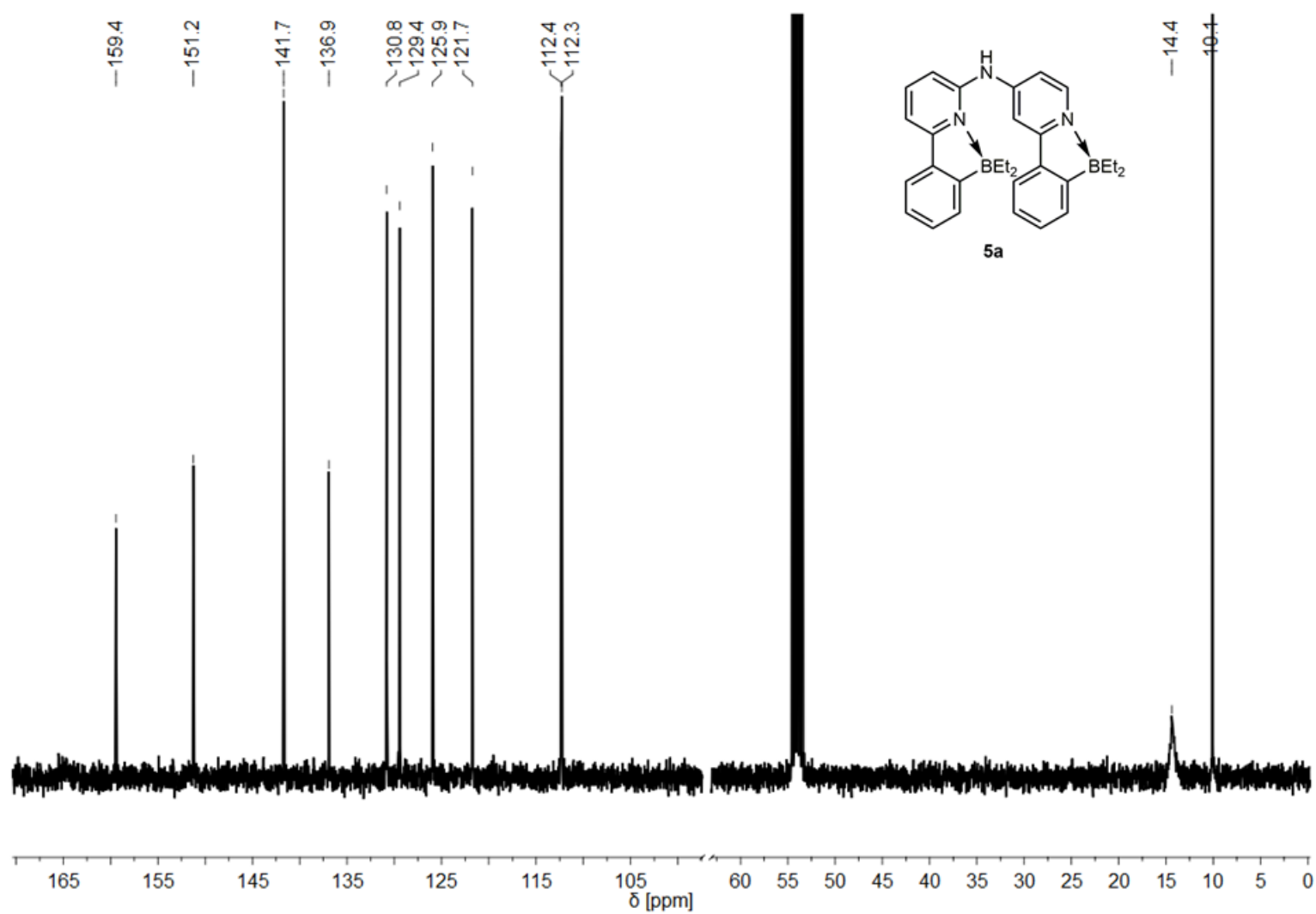


Abbildung 131: ^{13}C NMR Spektrum von Bis(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin (**5a**) in CD_2Cl_2 .

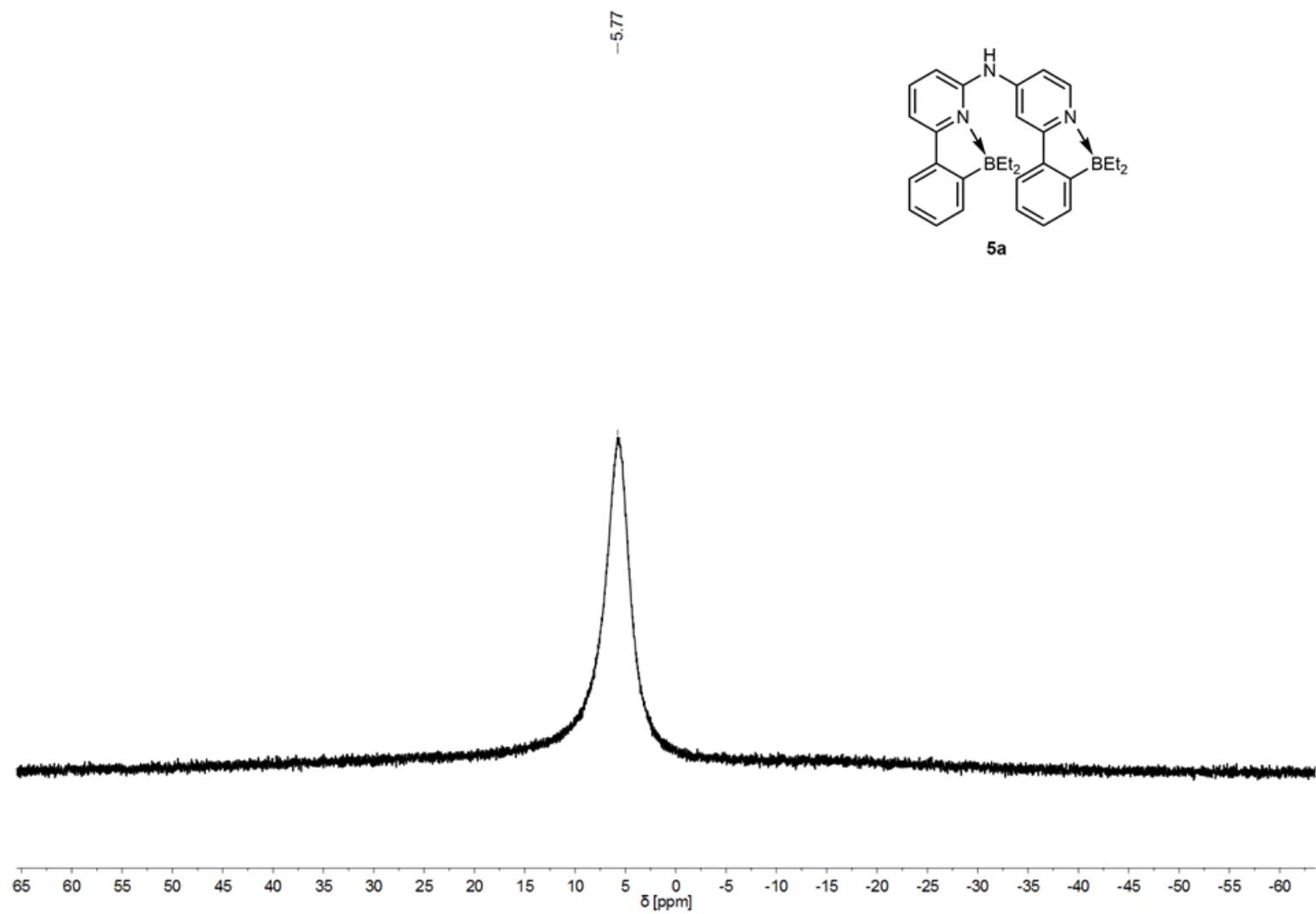


Abbildung 132: ^{11}B NMR Spektrum von Bis(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amin (**5a**) in $\text{Toluol-}d_8$.

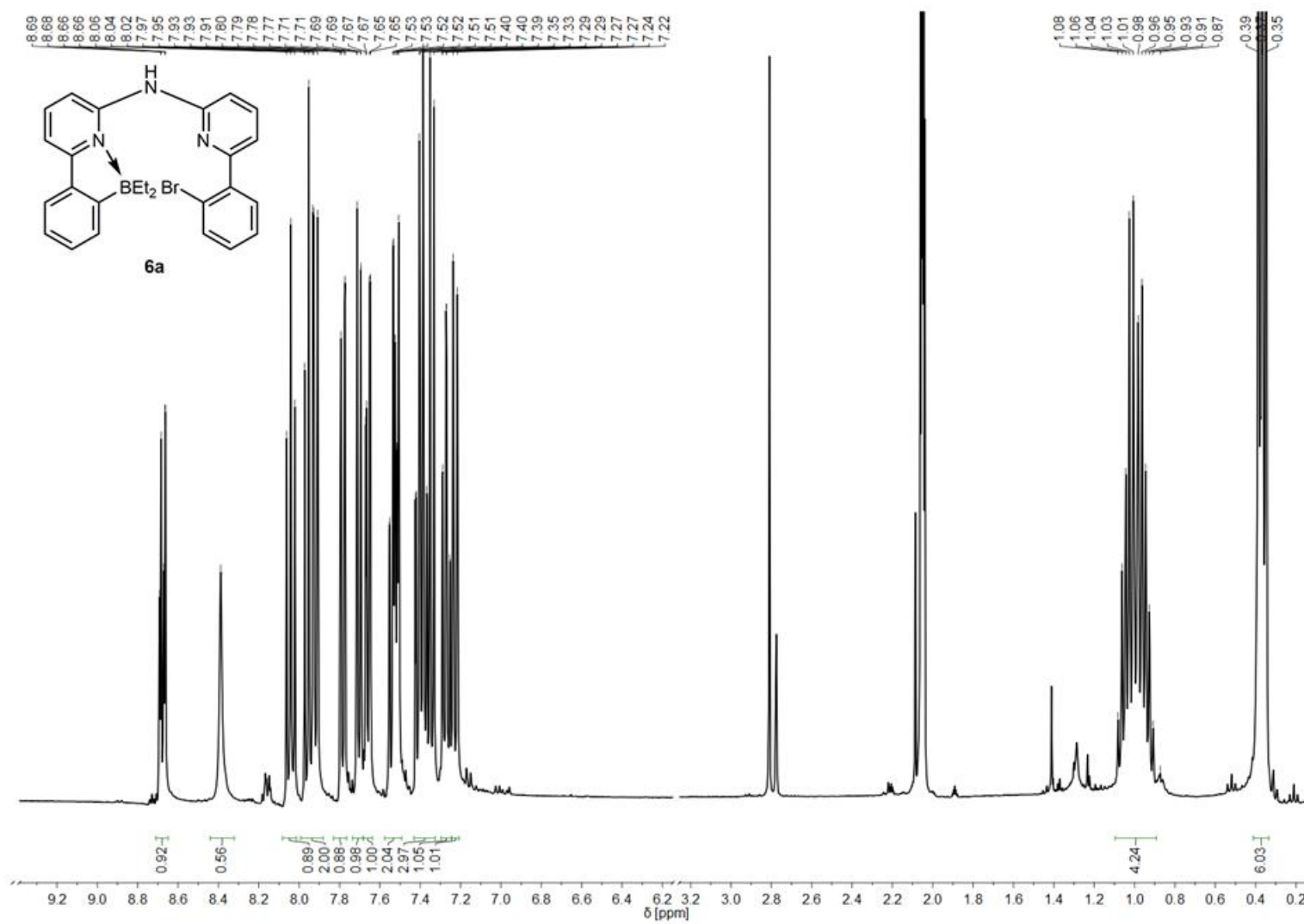


Abbildung 133: ^1H NMR Spektrum von *N*-(6-(2-Bromphenyl)pyrid-2-yl)-*N*-(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amin (**6a**) in $\text{Aceton-}d_6$.

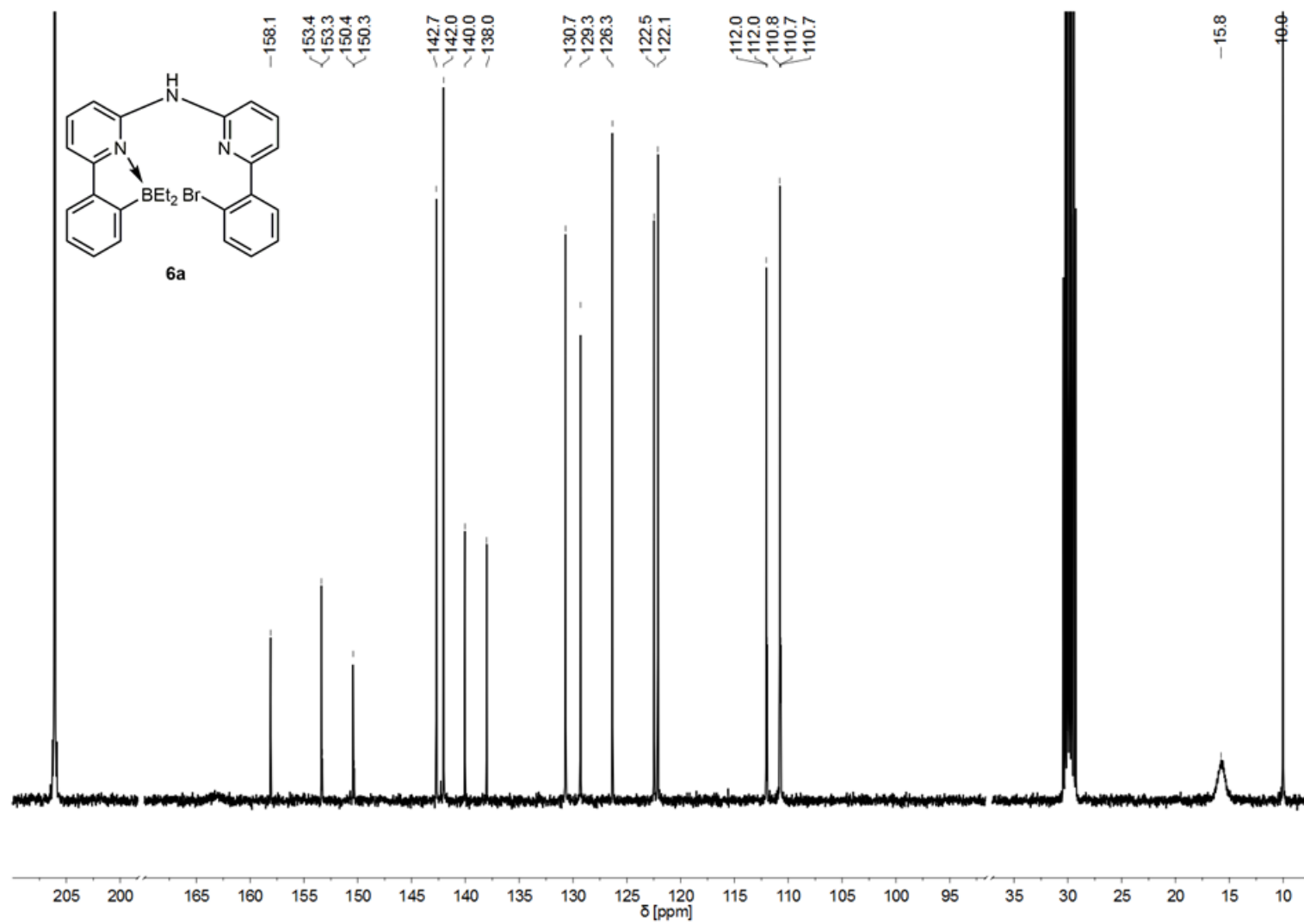


Abbildung 134: ¹³C NMR Spektrum von *N*-(6-(2-Bromphenyl)pyrid-2-yl)-*N*-(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amin (**6a**) in Aceton-*d*₆.

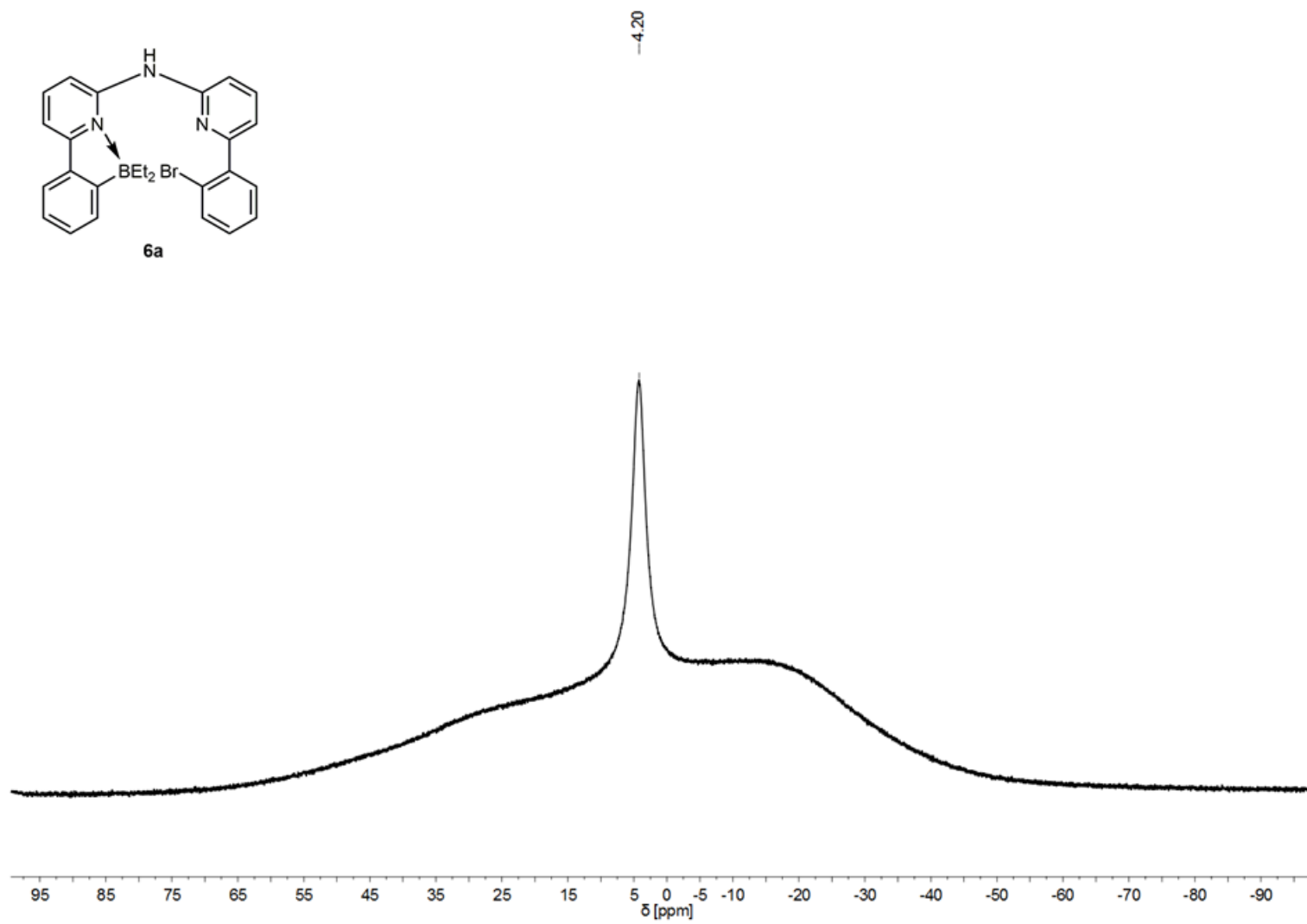


Abbildung 135: ^{11}B NMR Spektrum von *N*-(6-(2-Bromphenyl)pyrid-2-yl)-*N*-(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amin (**6a**) in Toluol- d_8 .

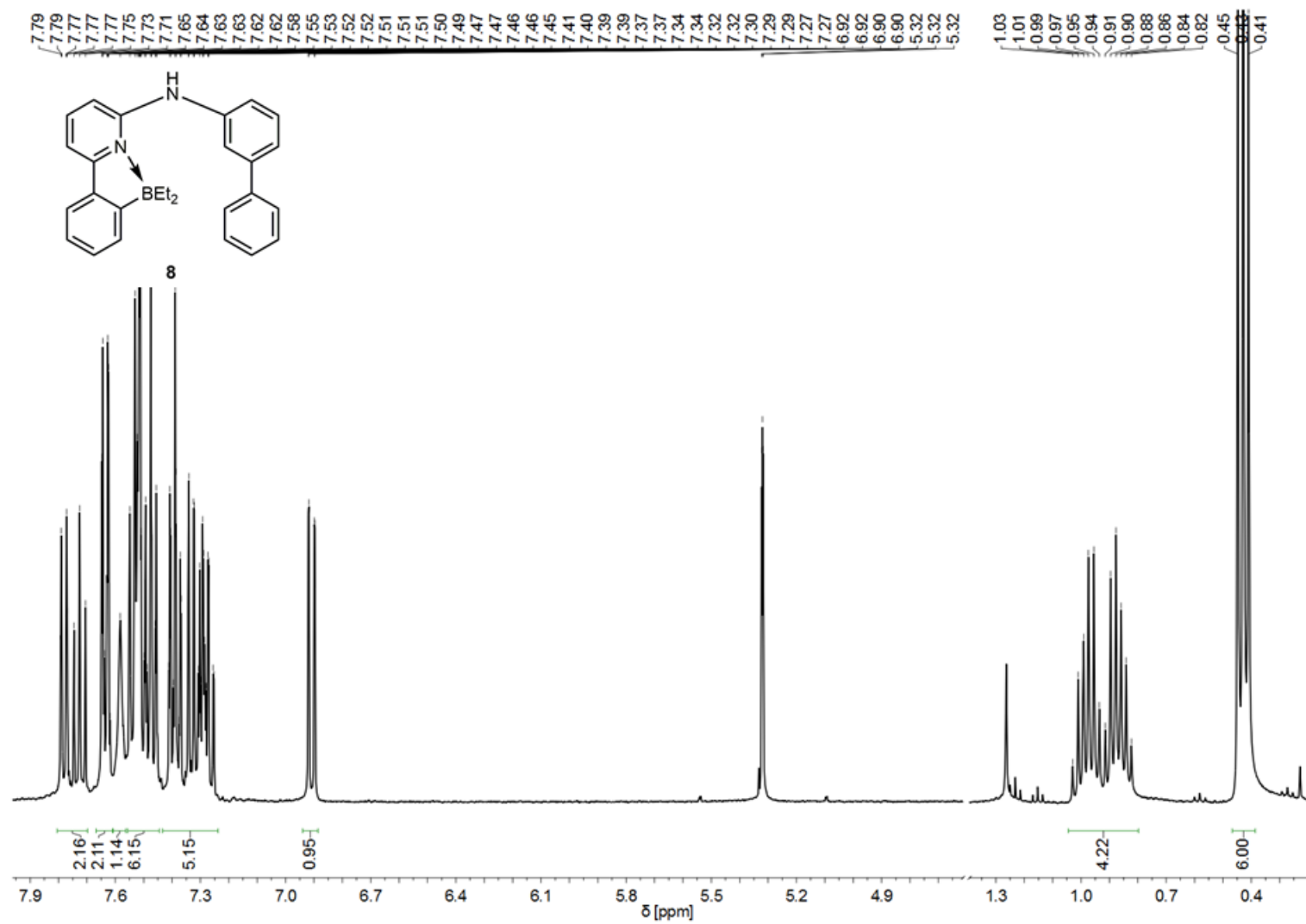


Abbildung 136: ¹H NMR Spektrum von *N*-((1,1'-Biphenyl)-3-yl)-*N*-(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amin (**8**) in CD₂Cl₂.

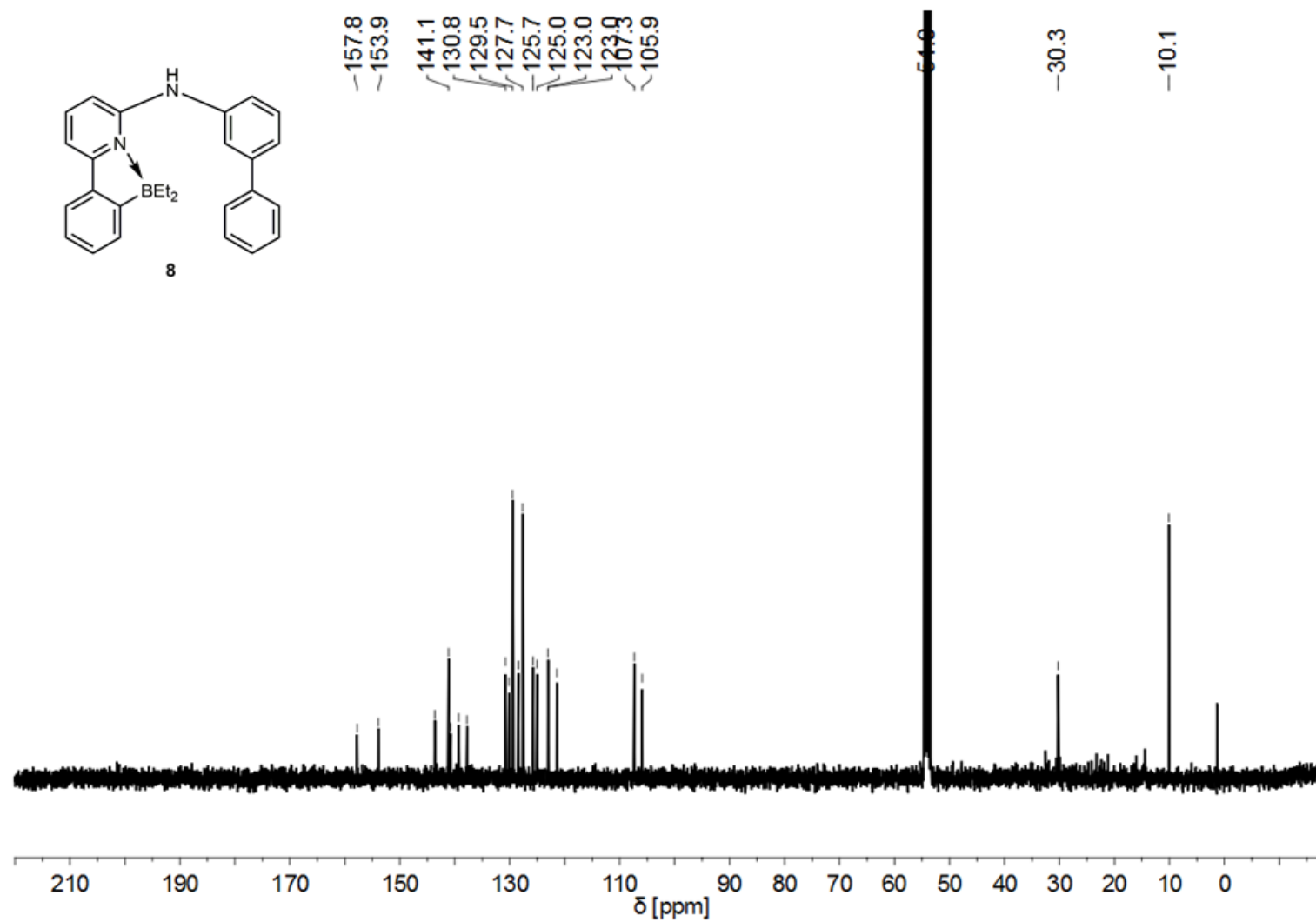


Abbildung 137: ^{13}C NMR Spektrum von *N*-((1,1'-Biphenyl)-3-yl)-*N*-(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)-amin (**8**) in CD_2Cl_2 .

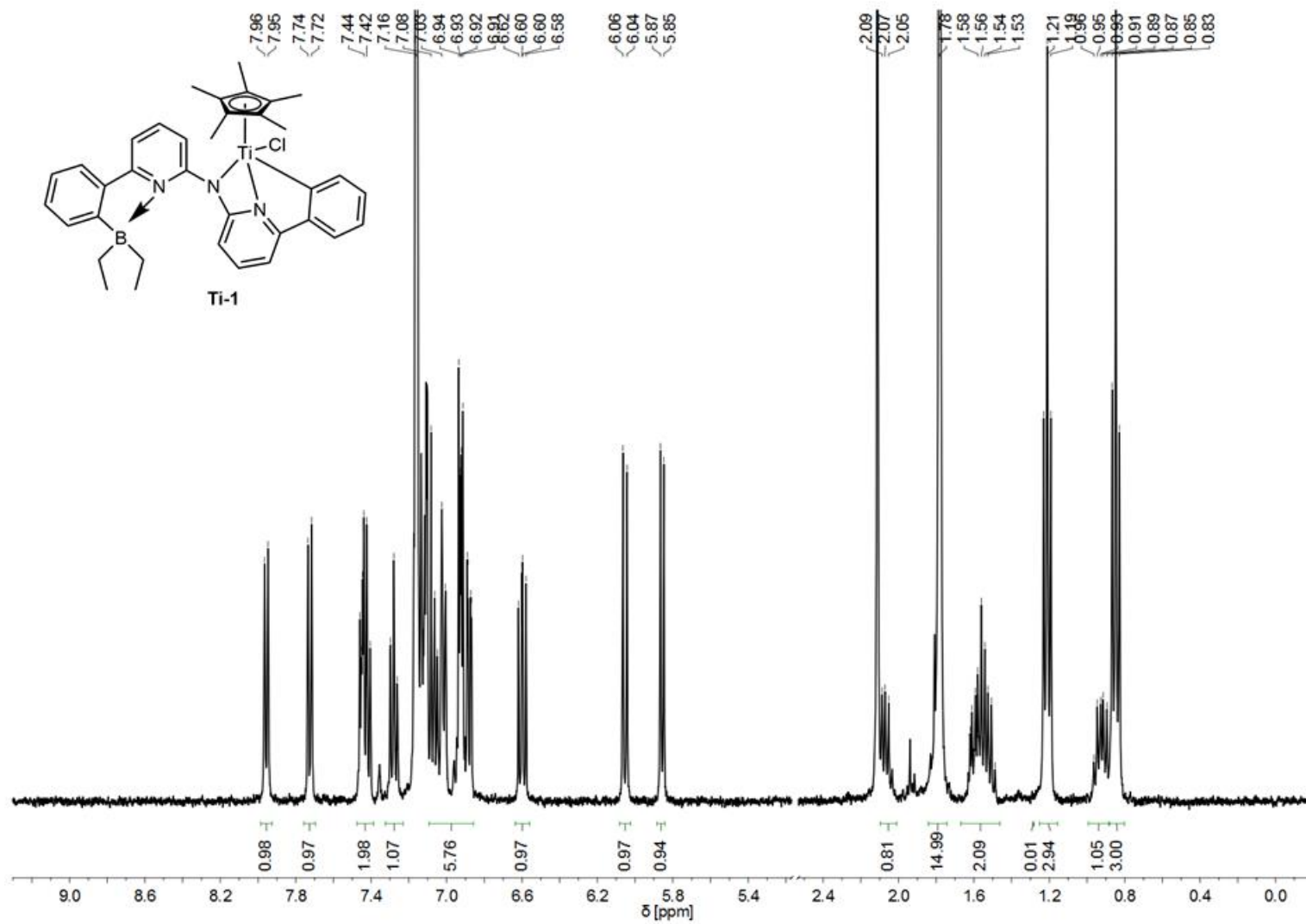


Abbildung 138: ¹H NMR Spektrum von Komplex Ti-1 in C₆D₆.

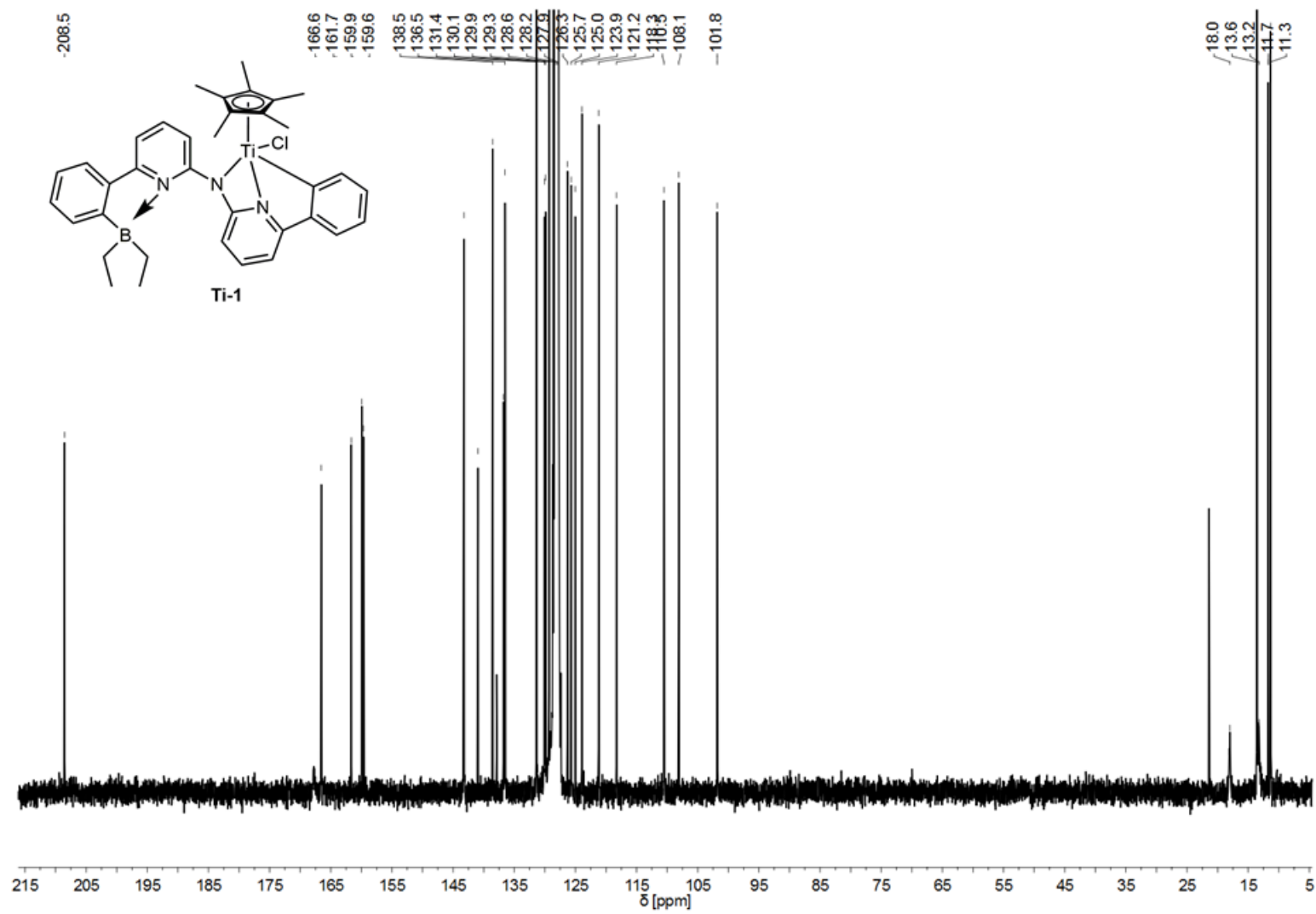


Abbildung 139: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-1 in C_6D_6 .

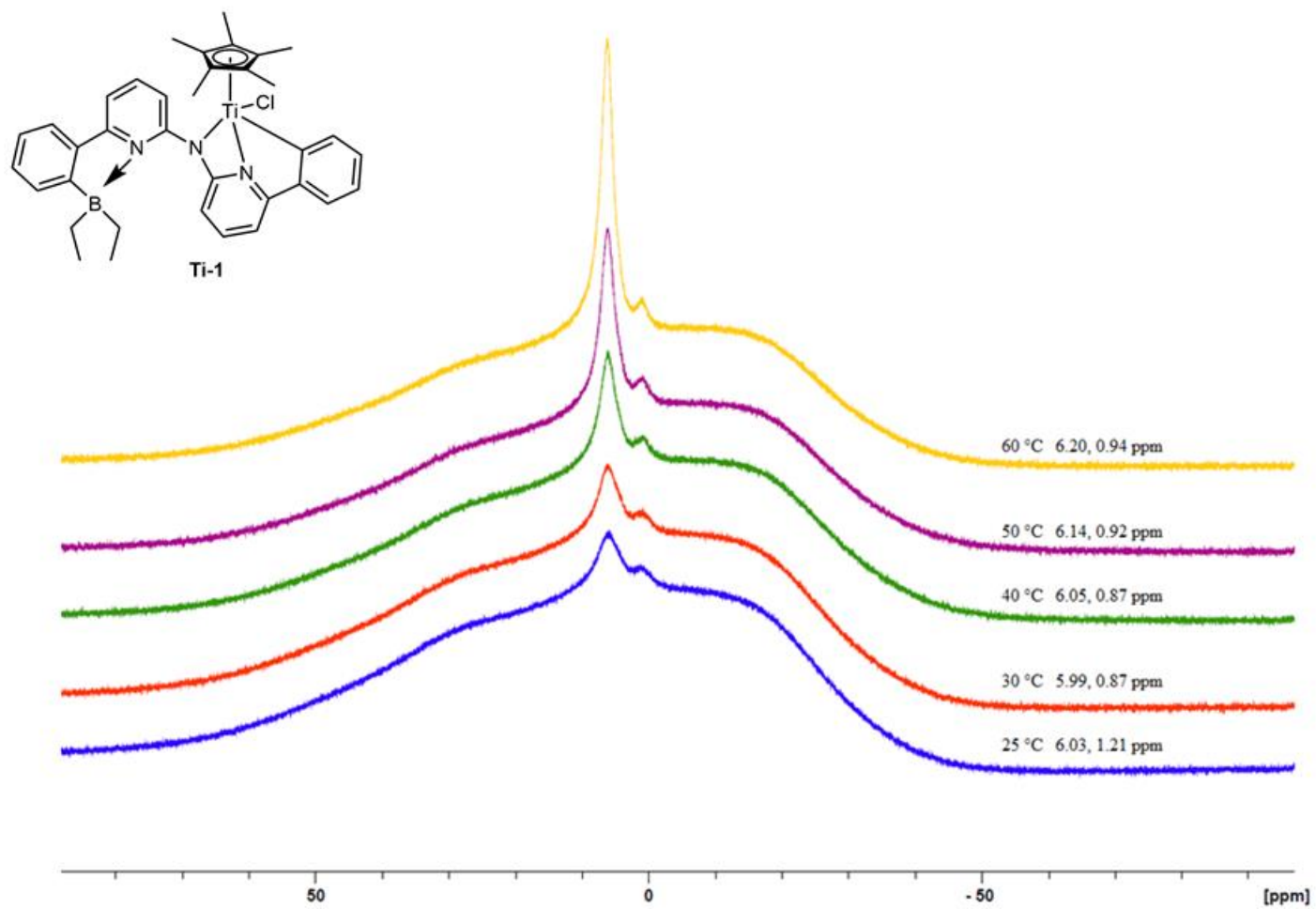
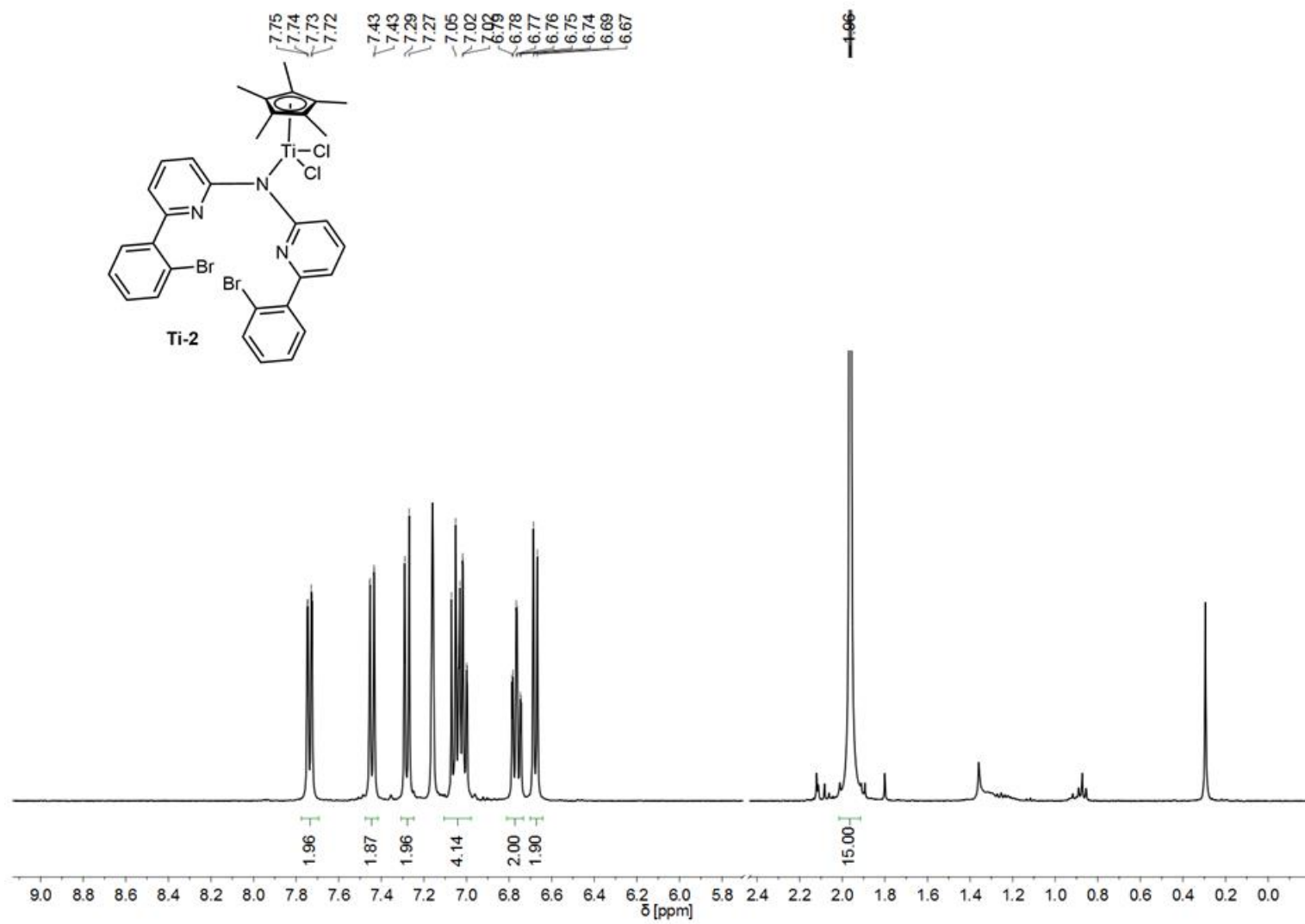


Abbildung 140: Variable-Temperatur ^{11}B NMR Spektren von Komplex **Ti-1** in CD_2Cl_2 im Temperaturbereich von 25 °C – 60 °C.

Abbildung 141: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-2 in C_6D_6 .

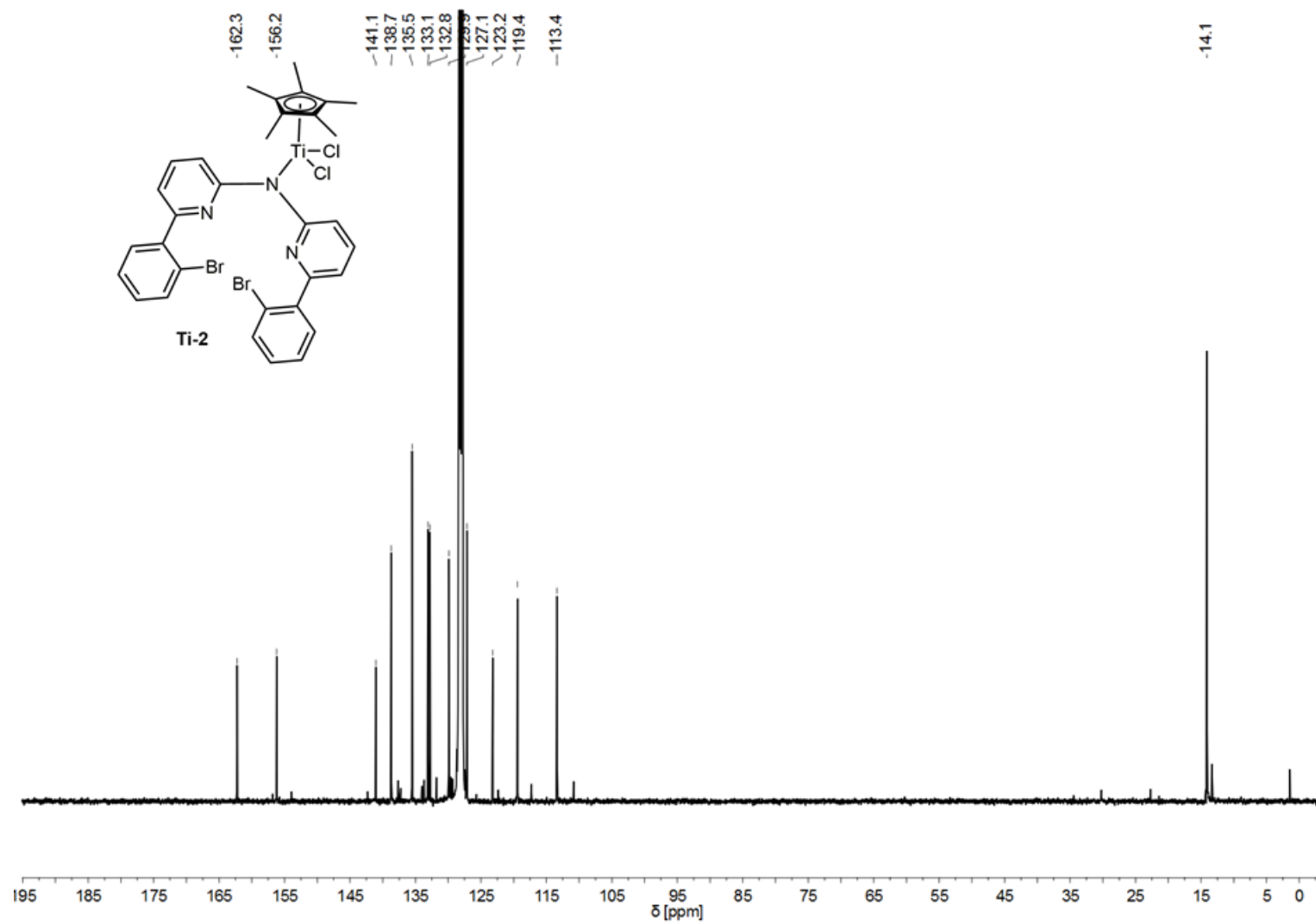
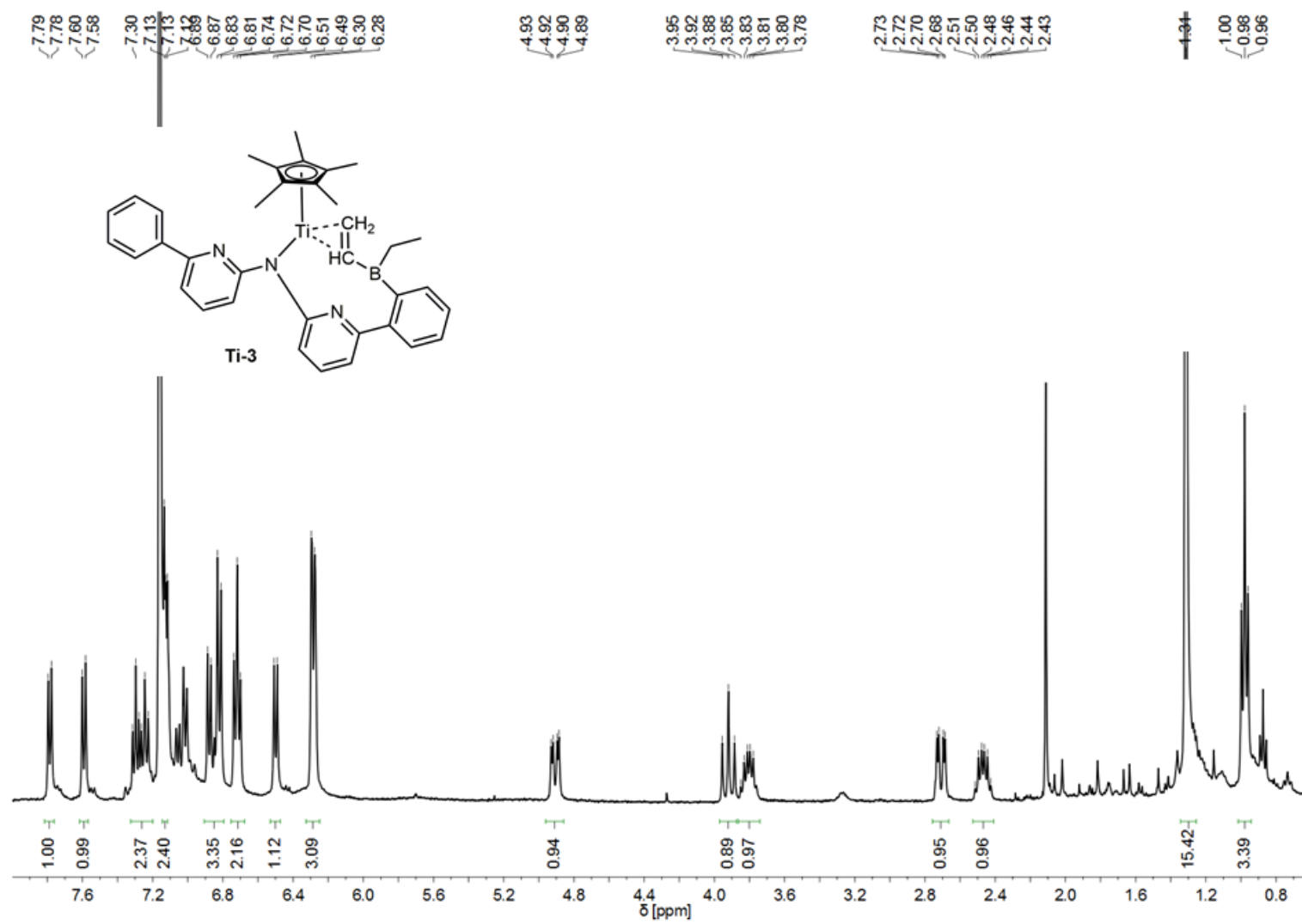


Abbildung 142: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-2 in C_6D_6 .

Abbildung 143: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-3 in C_6D_6 .

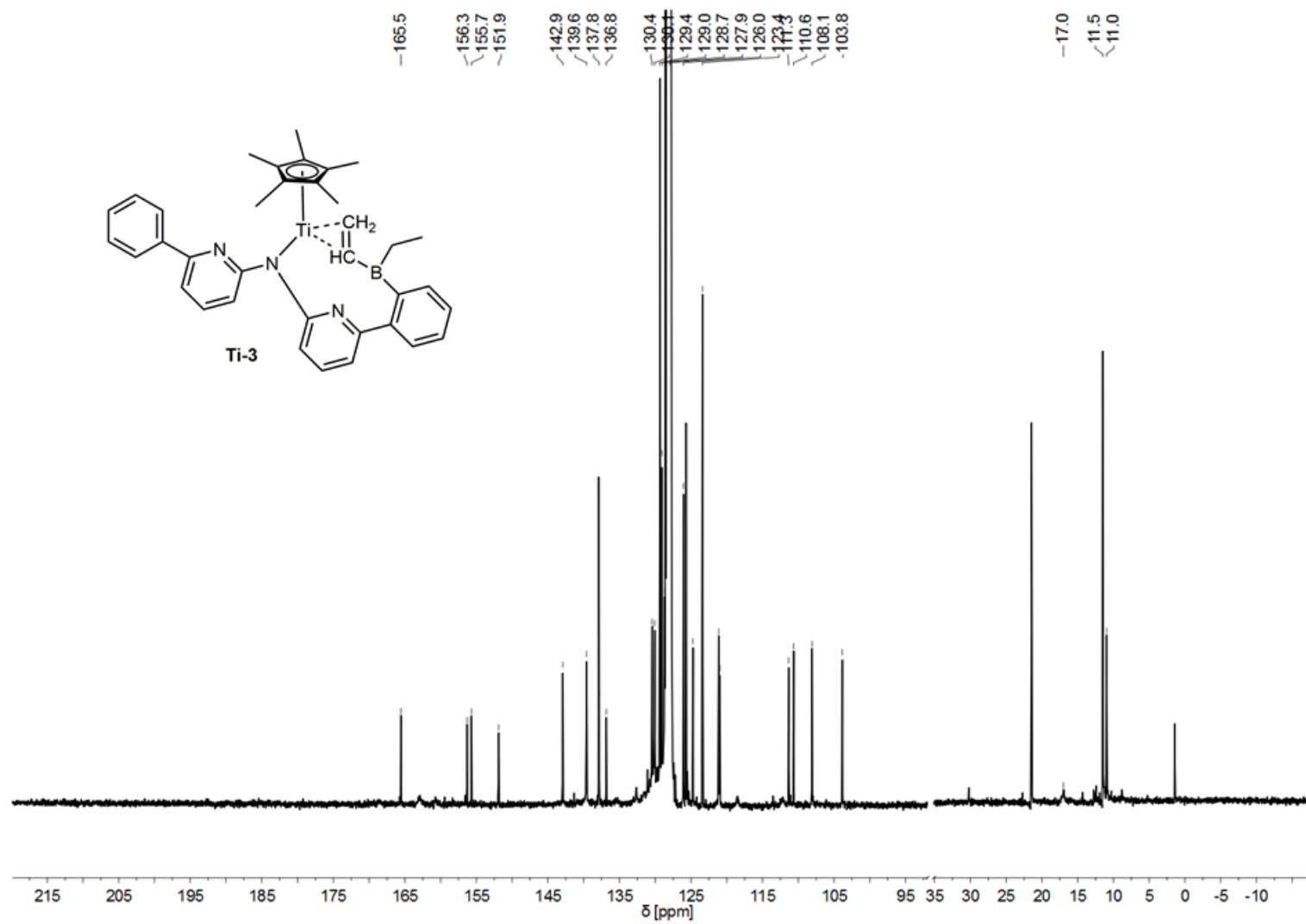


Abbildung 144: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex **Ti-3** in C_6D_6 .

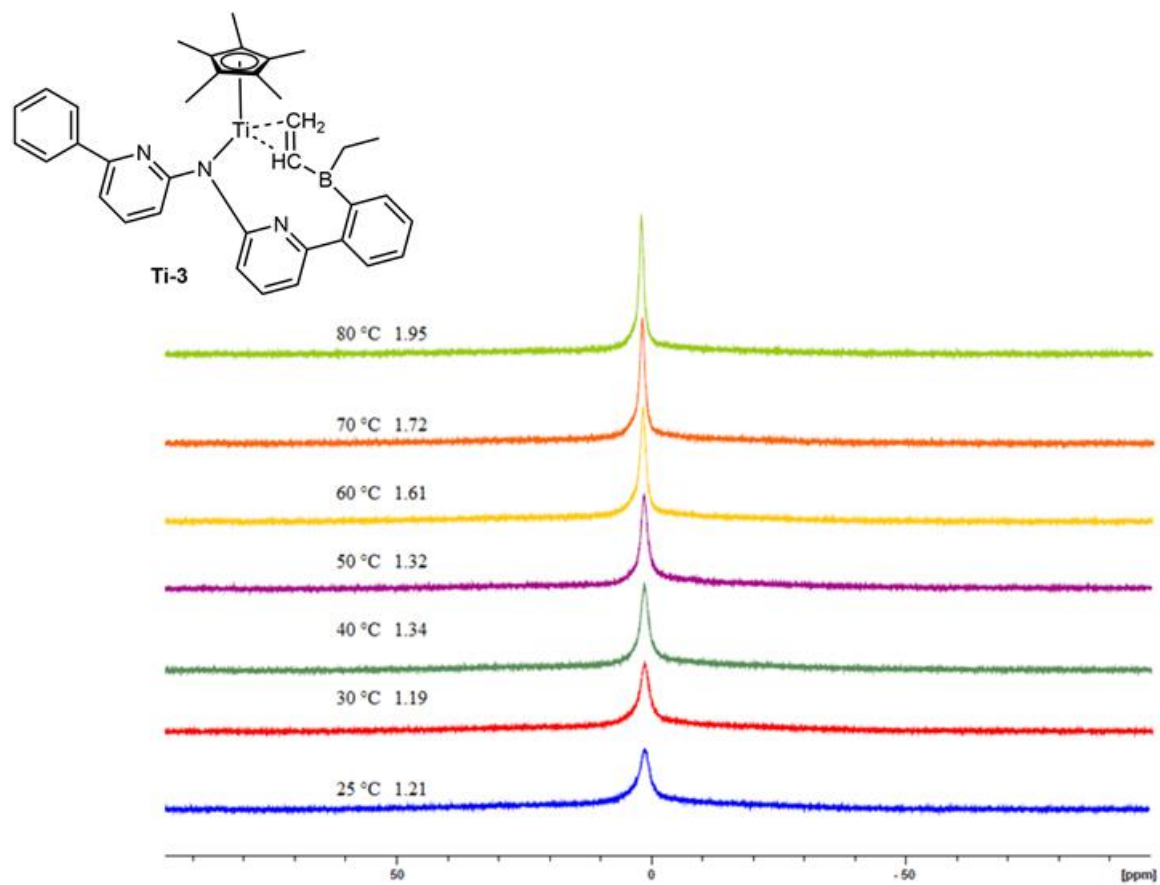


Abbildung 145: Variable-Temperatur ^{11}B NMR Spektren von Komplex **Ti-3** in Toluol- d_8 im Temperaturbereich von 25 °C – 80 °C.

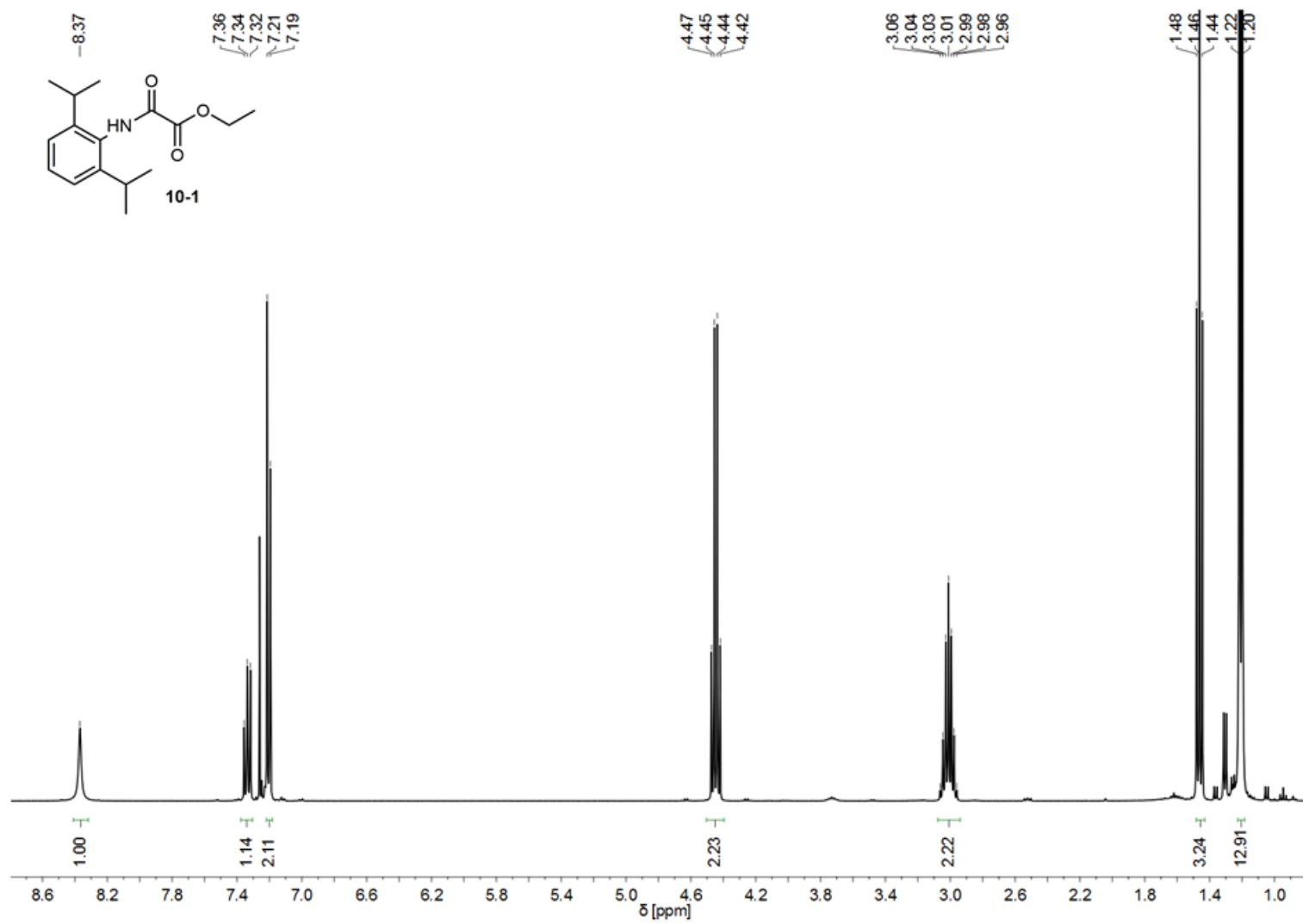


Abbildung 146: ¹H NMR Spektrum von Oxalsäure-N-(2,6-diisopropylphenyl)amidethylester (10-1) in CDCl₃.

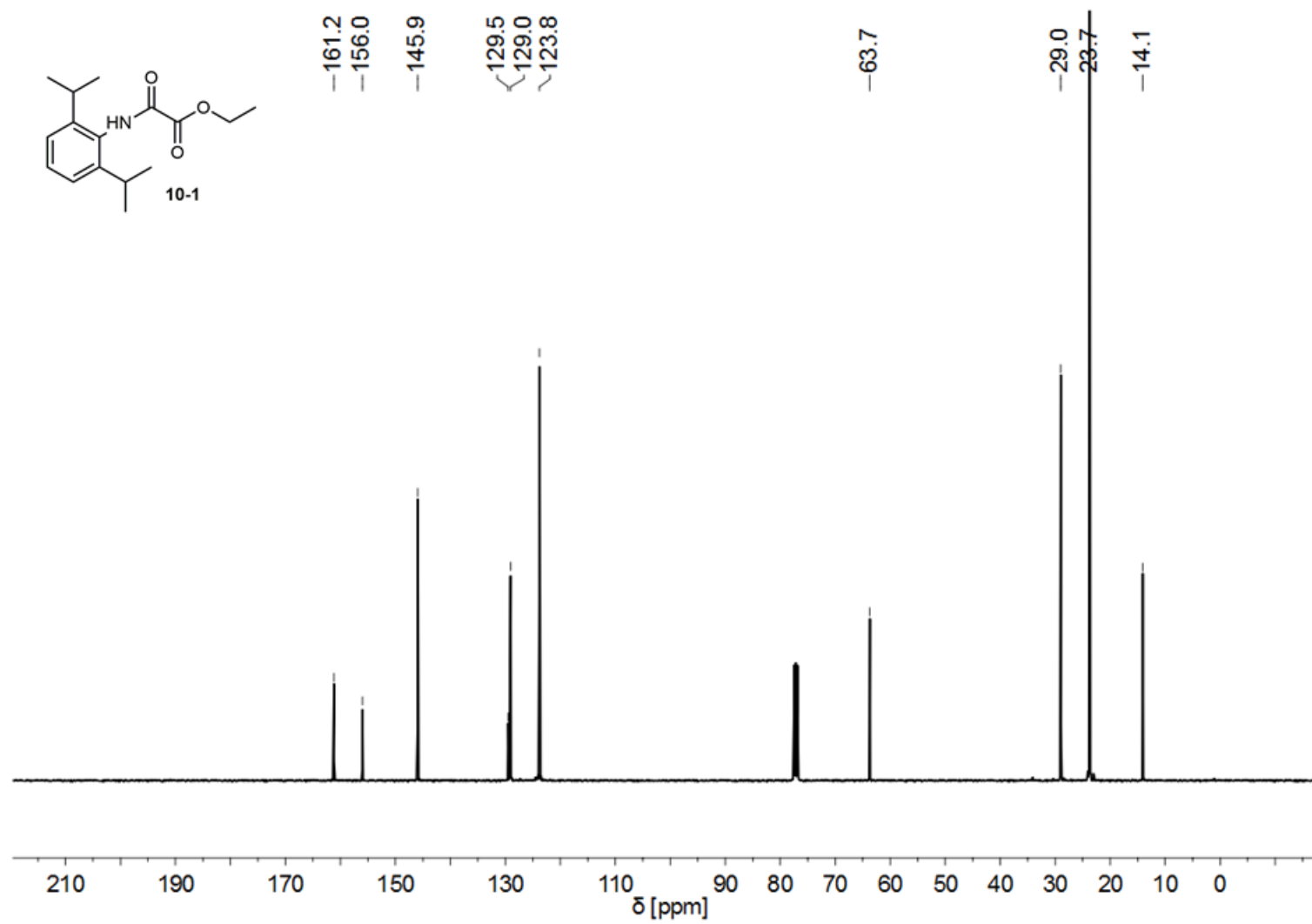


Abbildung 147: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure-N-(2,6-diisopropylphenyl)amidethylester (10-1) in CDCl_3 .

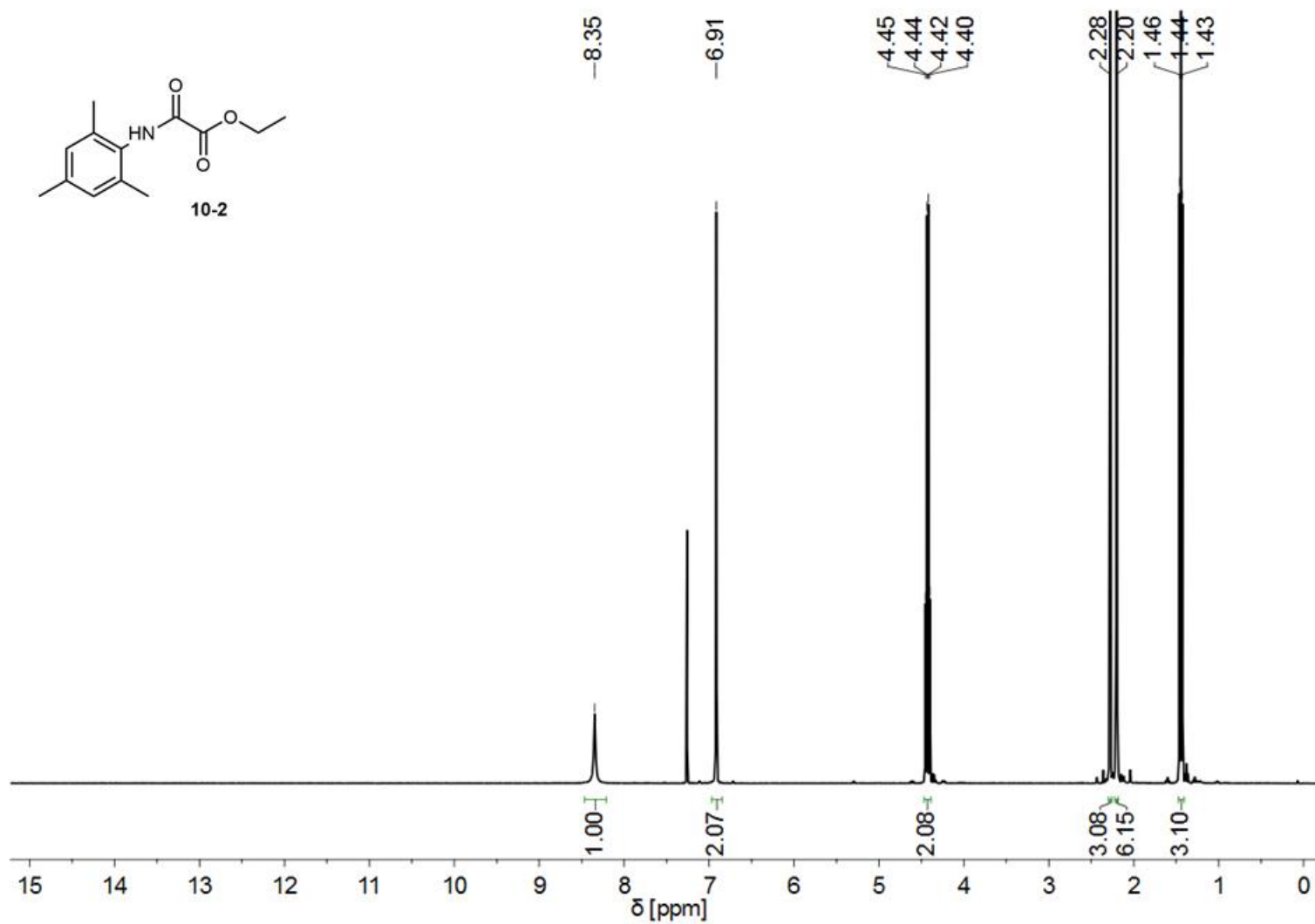


Abbildung 148: ¹H NMR Spektrum von Oxalsäure-N-(2,4,6-trimethylphenyl)amidethylester (10-2) in CDCl₃.

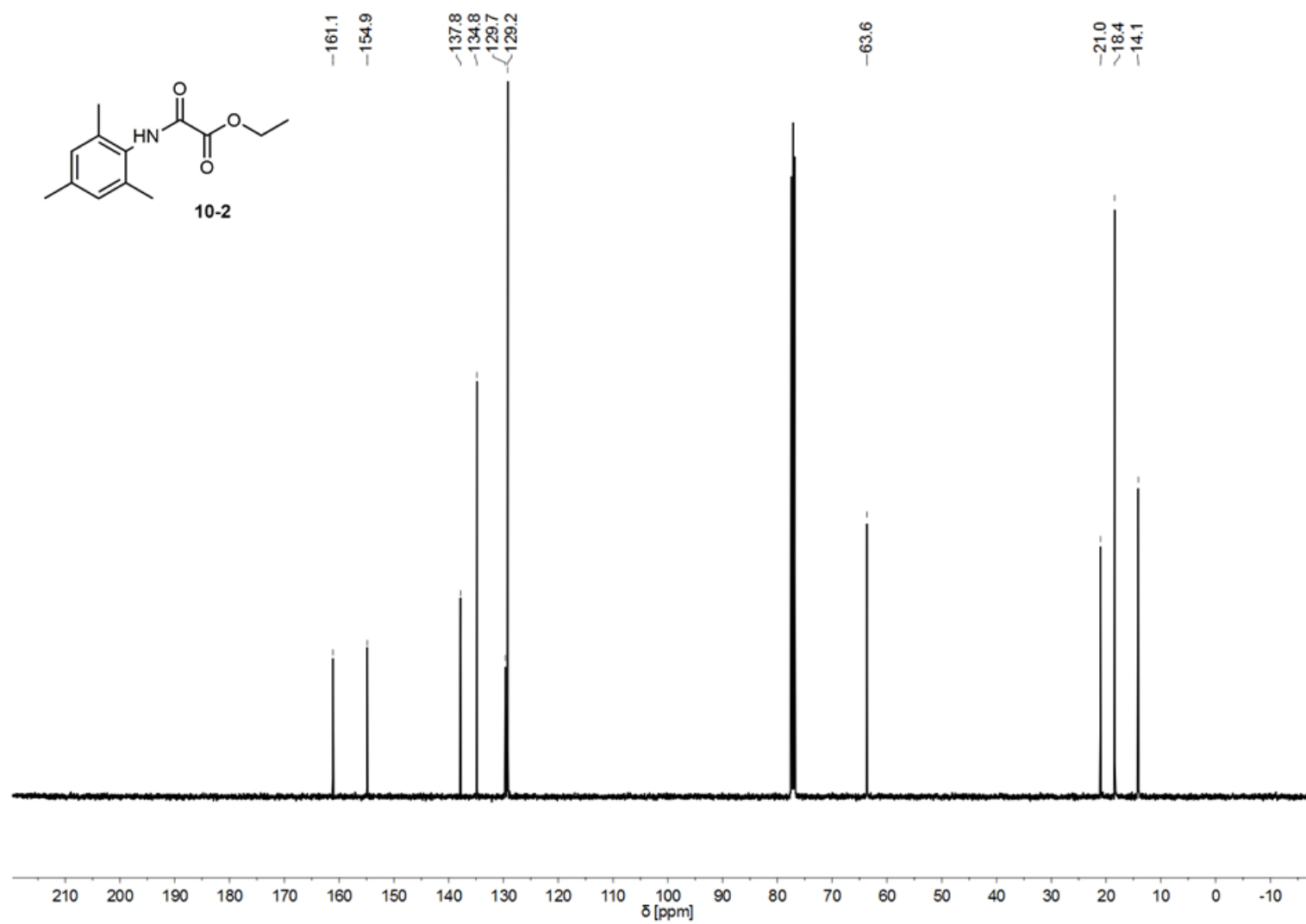


Abbildung 149: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure-N-(2,4,6-trimethylphenyl)amidethylester (10-2) in CDCl_3 .

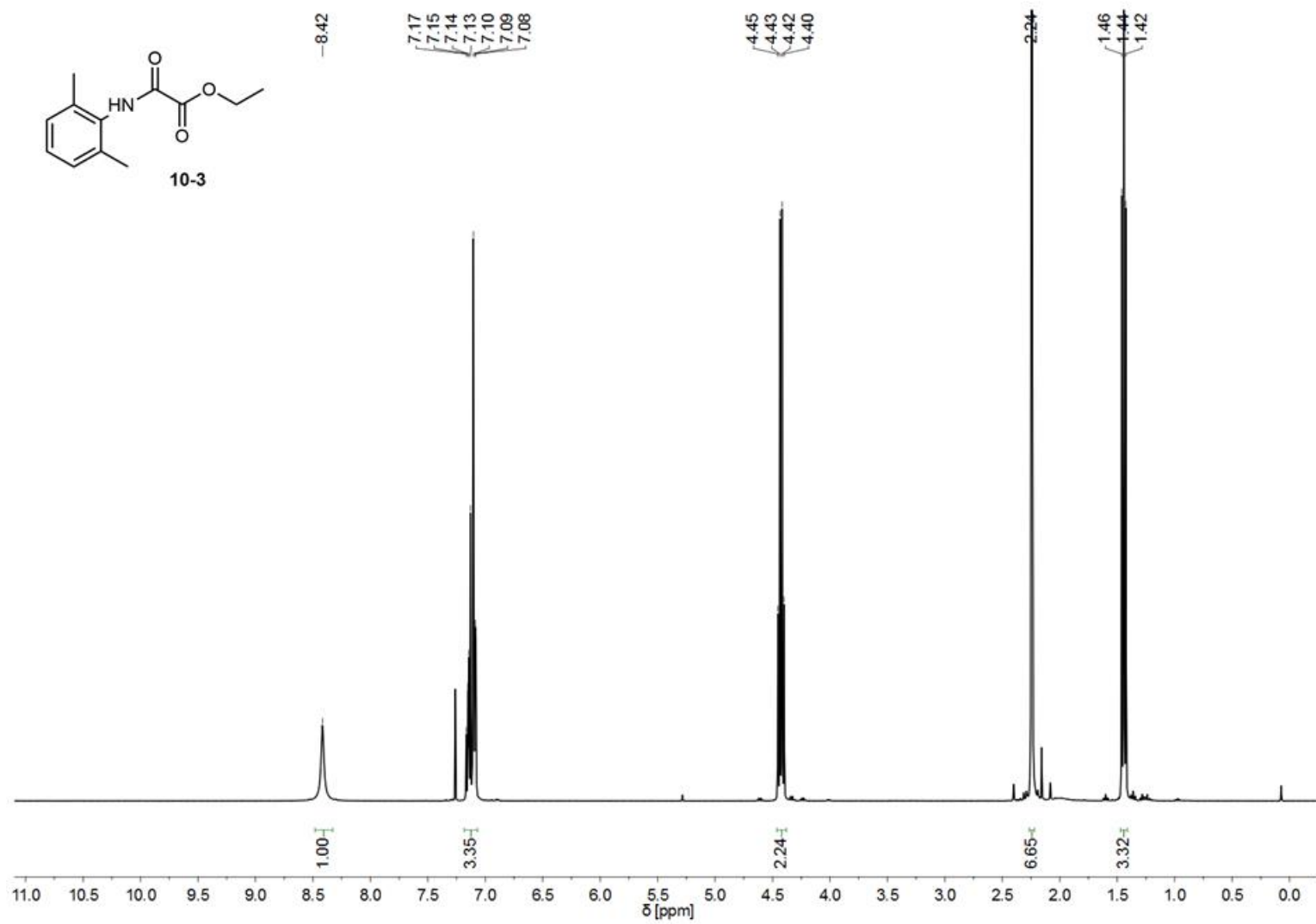


Abbildung 150: ¹H NMR Spektrum von Oxalsäure-N-(2,6-dimethylphenyl)amidethylester (**10-3**) in CDCl₃.

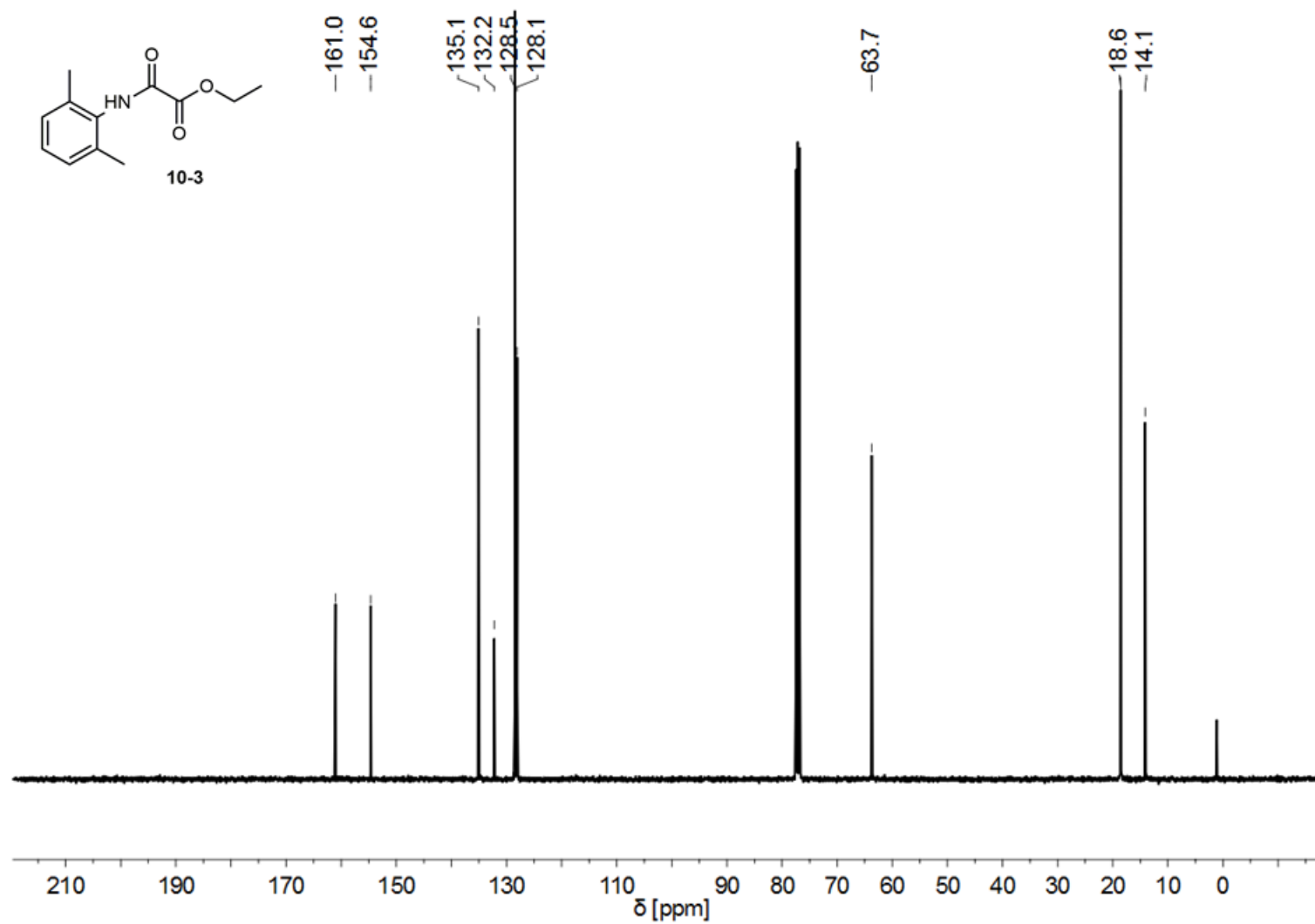


Abbildung 151: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure-*N*-(2,6-dimethylphenyl)amidethylester (10-3) in CDCl_3 .

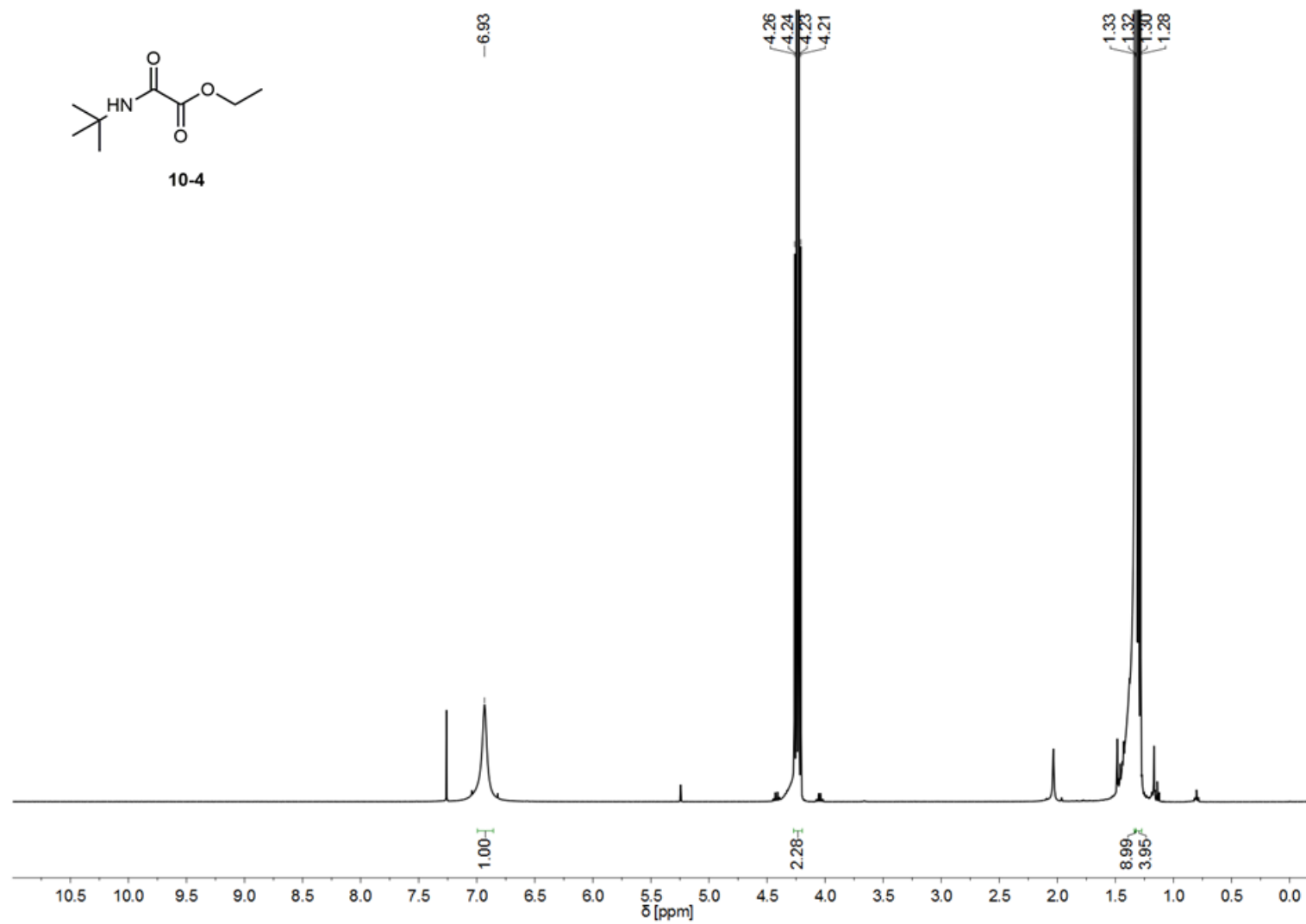


Abbildung 152: ¹H NMR Spektrum von Oxalsäure-N-(^tbutyl)amidethylester (**10-4**) in CDCl₃.

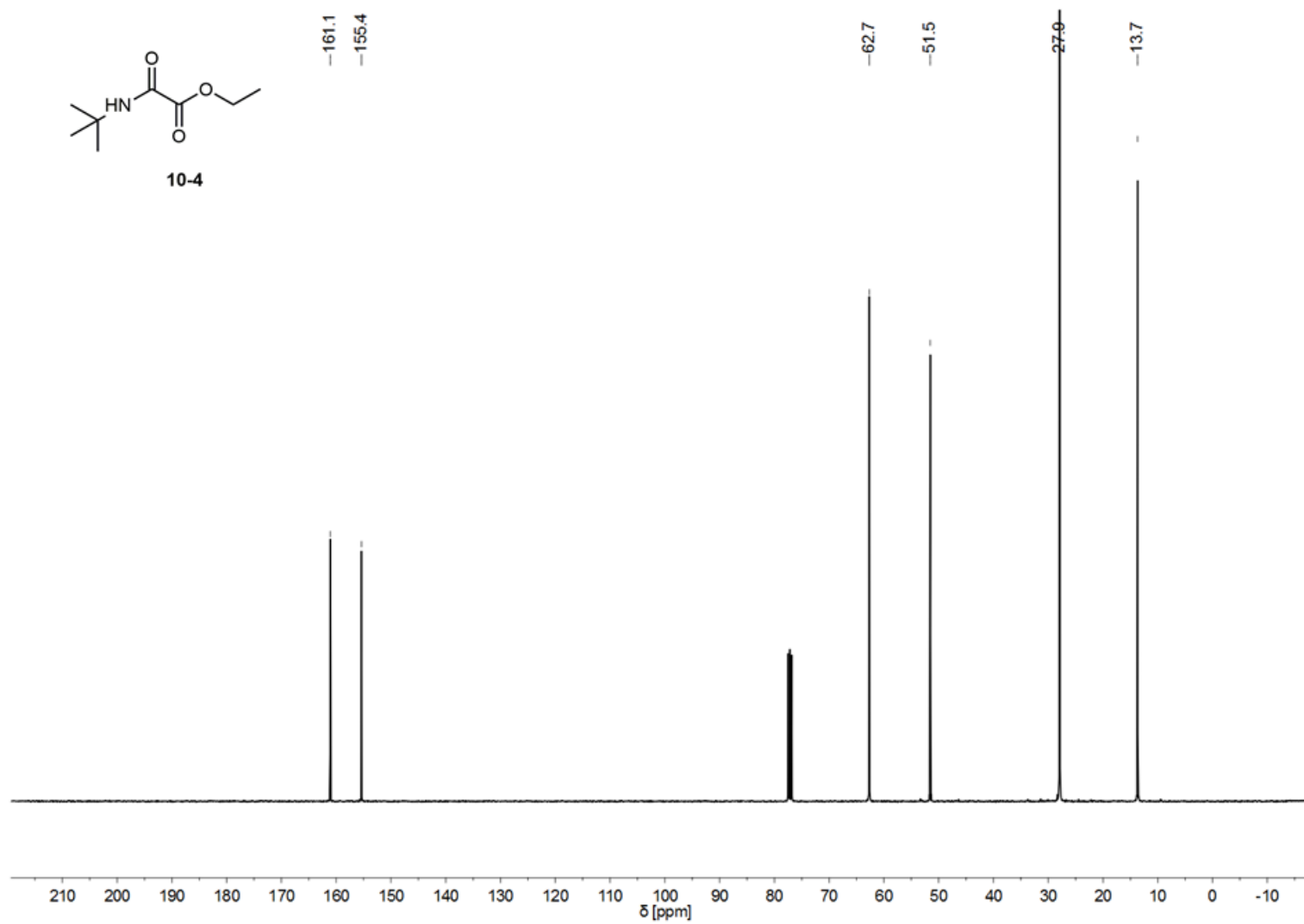


Abbildung 153: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure-N-(*t*-butyl)amidethylester (**10-4**) in CDCl_3 .

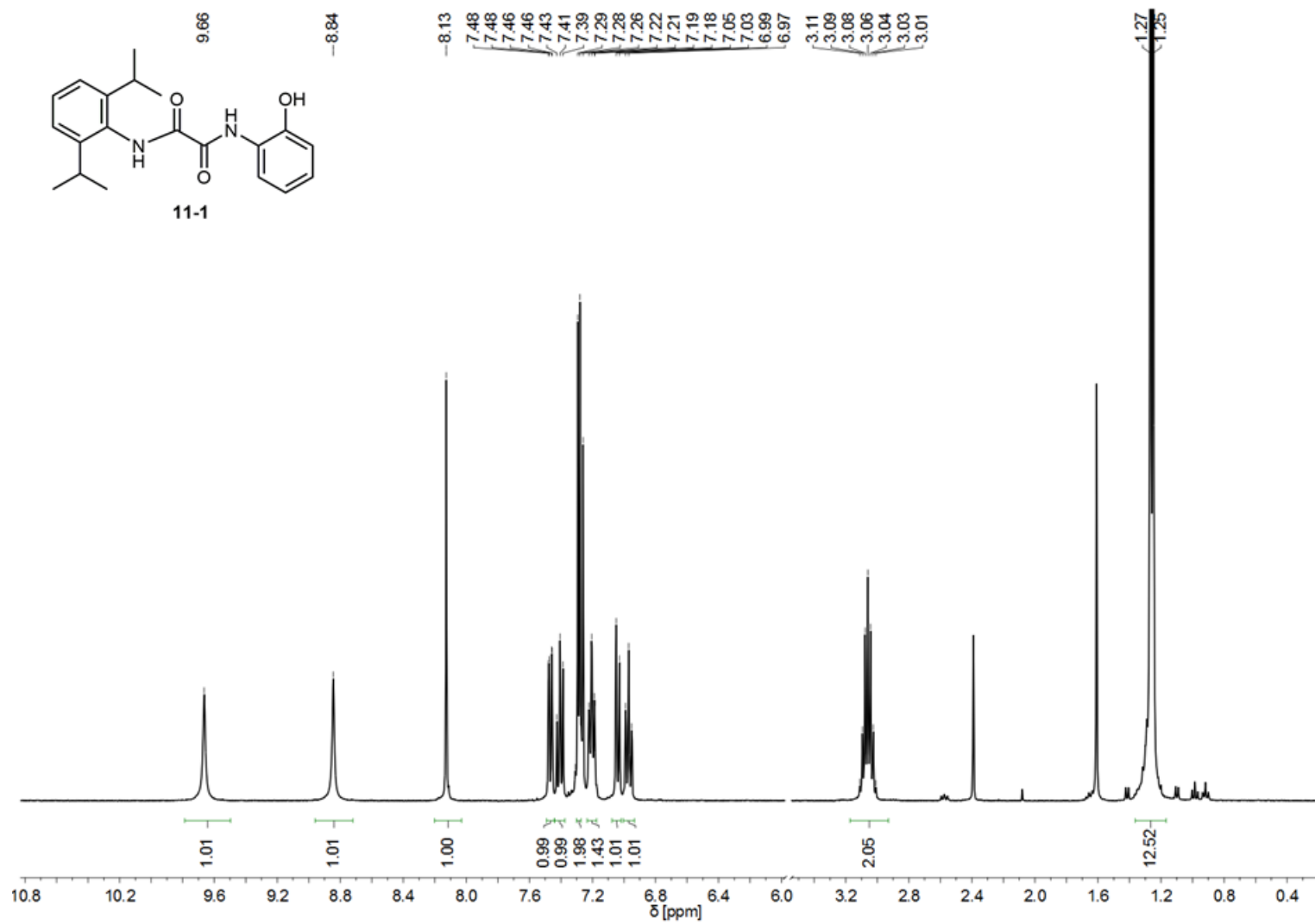


Abbildung 154: ¹H NMR Spektrum von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (**11-1**) in CDCl₃.

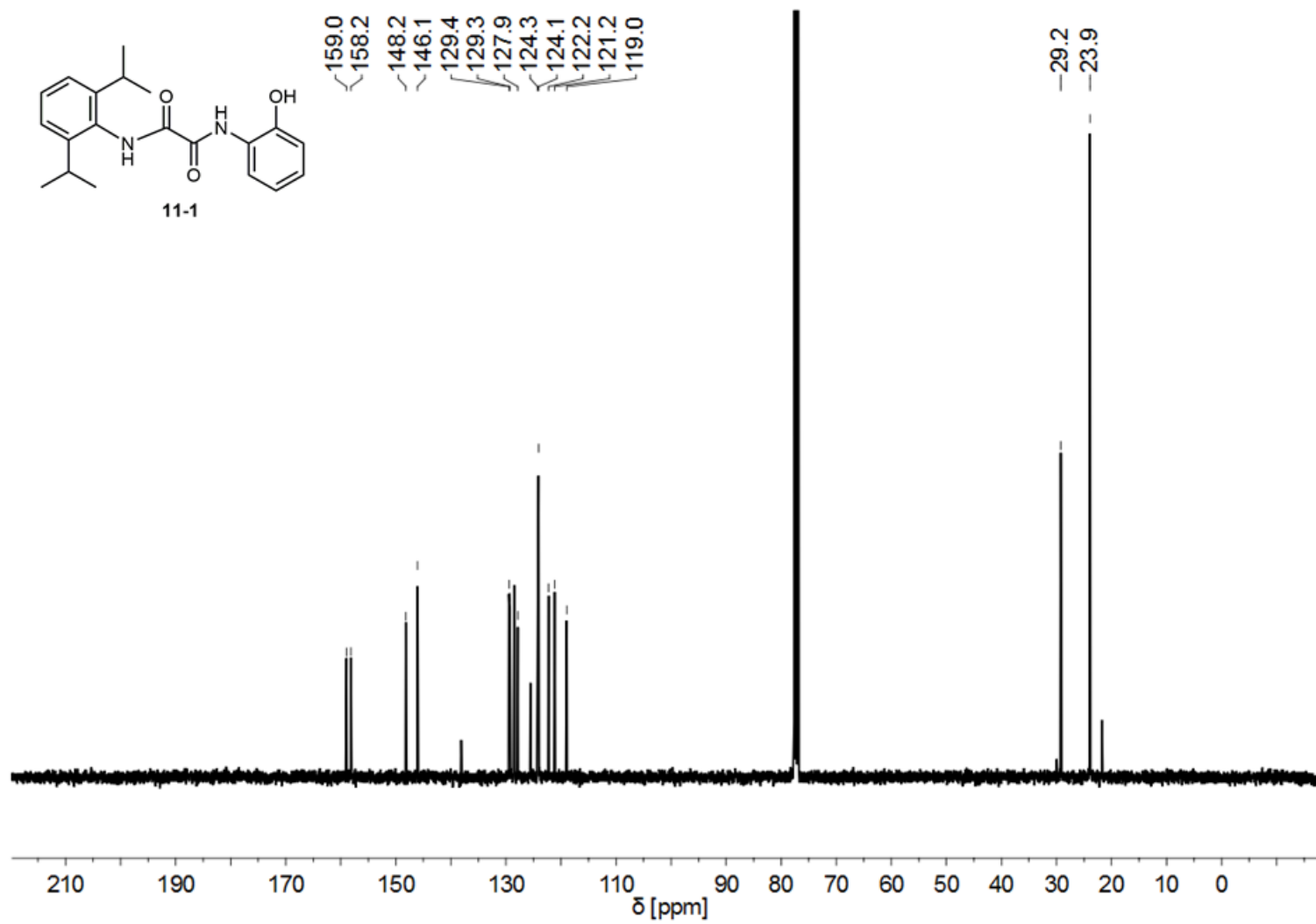


Abbildung 155: ¹³C NMR Spektrum von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-1) in CDCl₃.

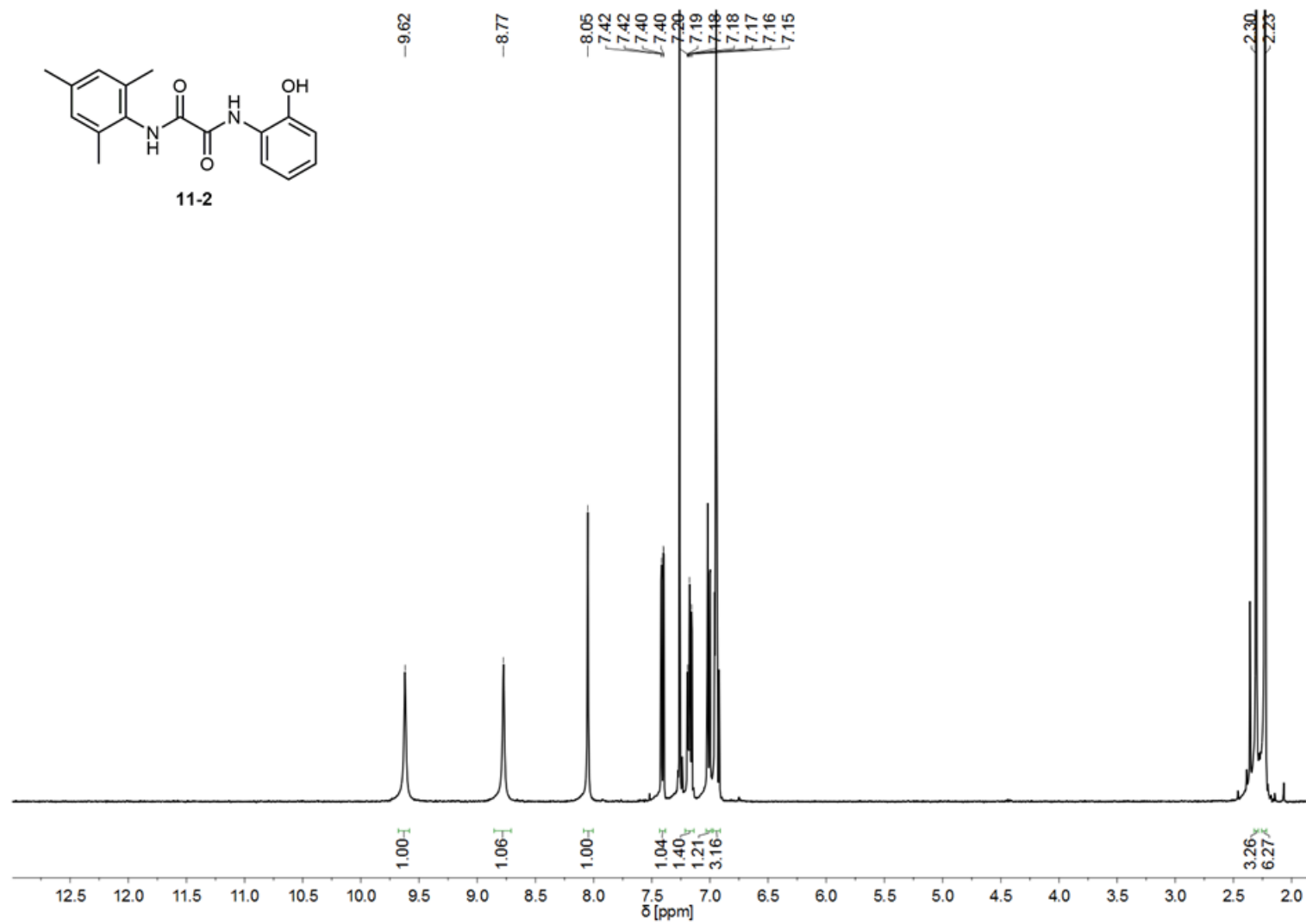


Abbildung 156: ¹H NMR Spektrum von *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-2) in CDCl₃.

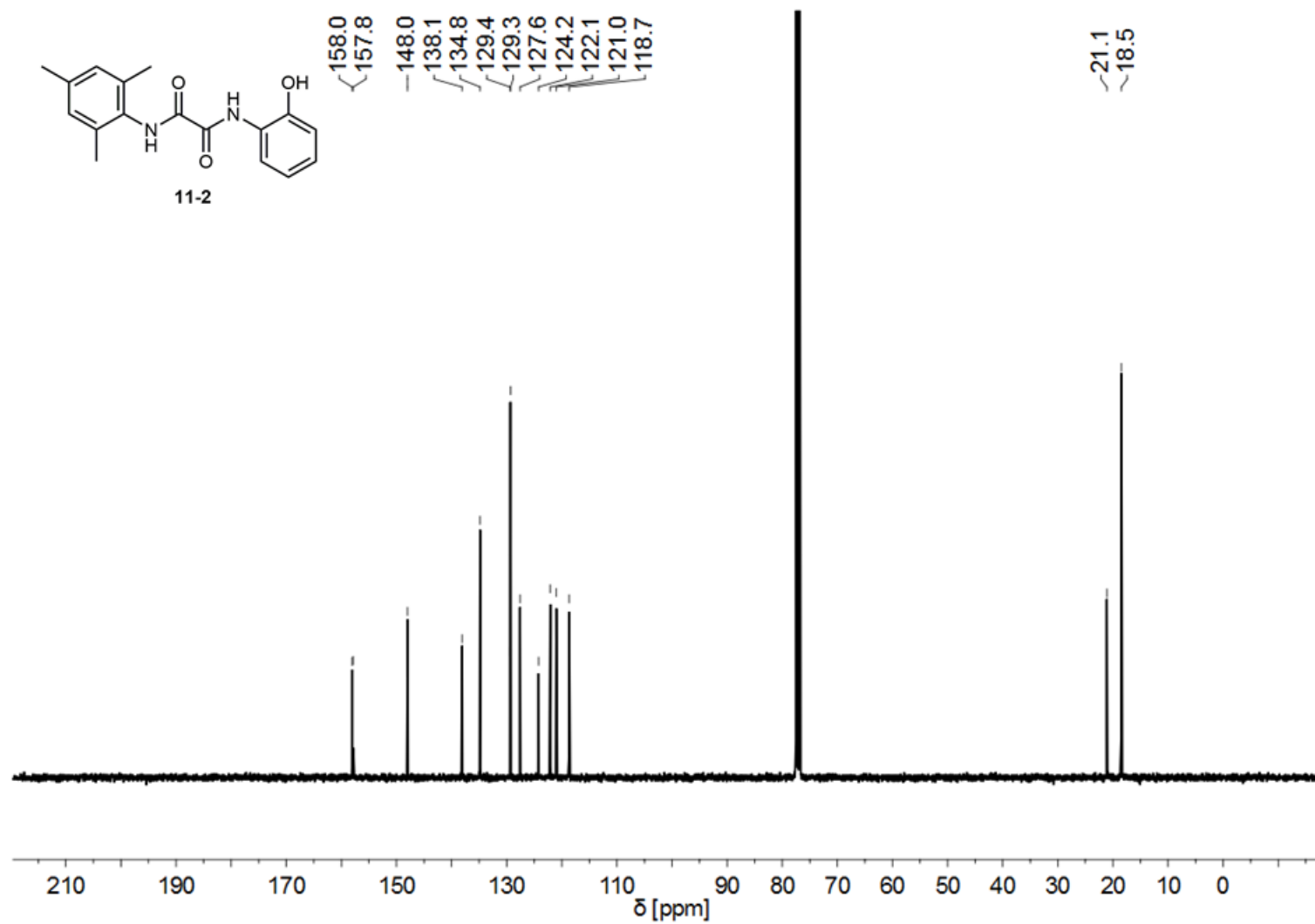


Abbildung 157: ¹³C NMR Spektrum von *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (**11-2**) in CDCl₃.

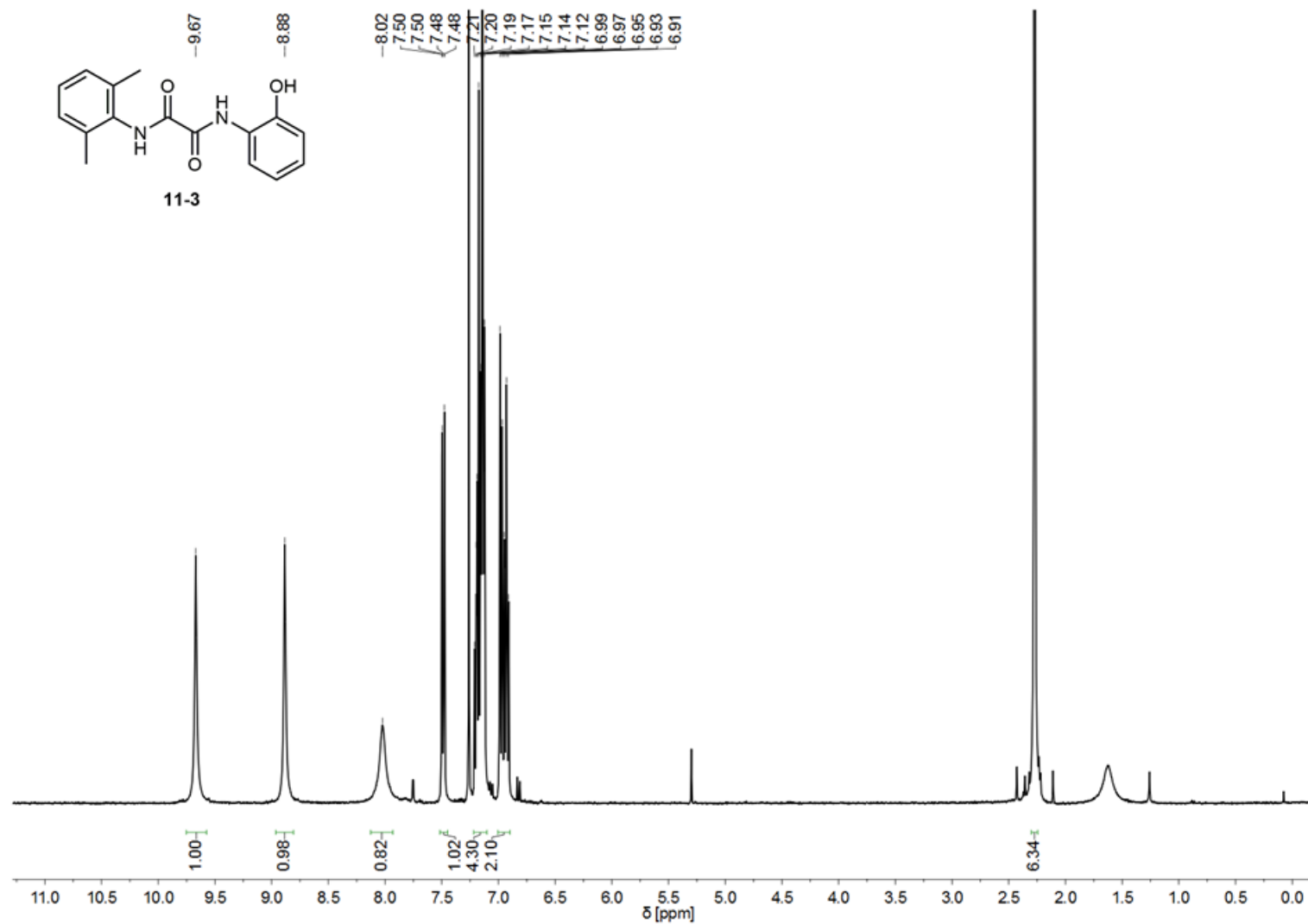


Abbildung 158: ¹H NMR Spektrum von *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-3) in CDCl₃.

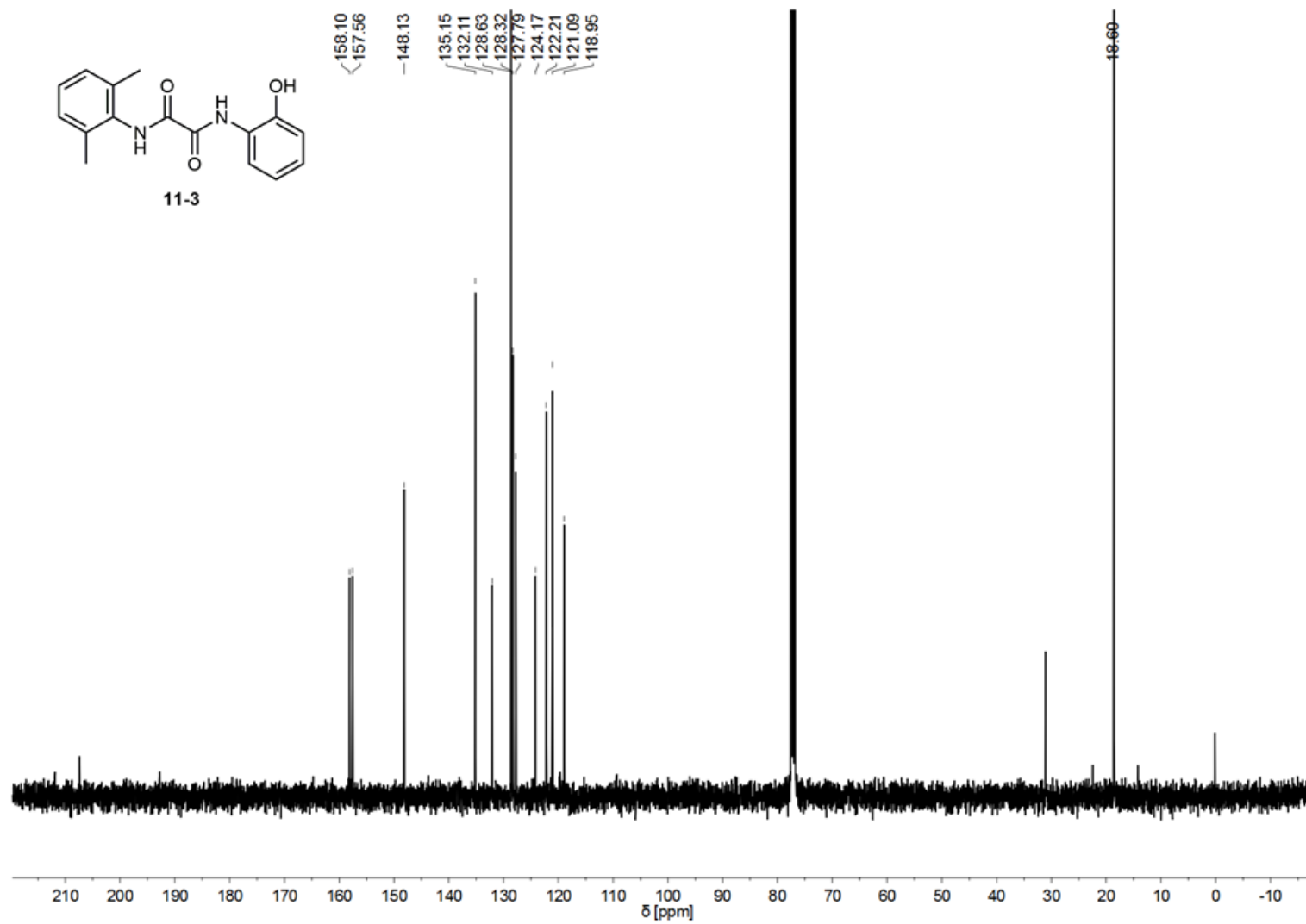


Abbildung 159: ¹³C NMR Spektrum von *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (11-3) in CDCl₃.

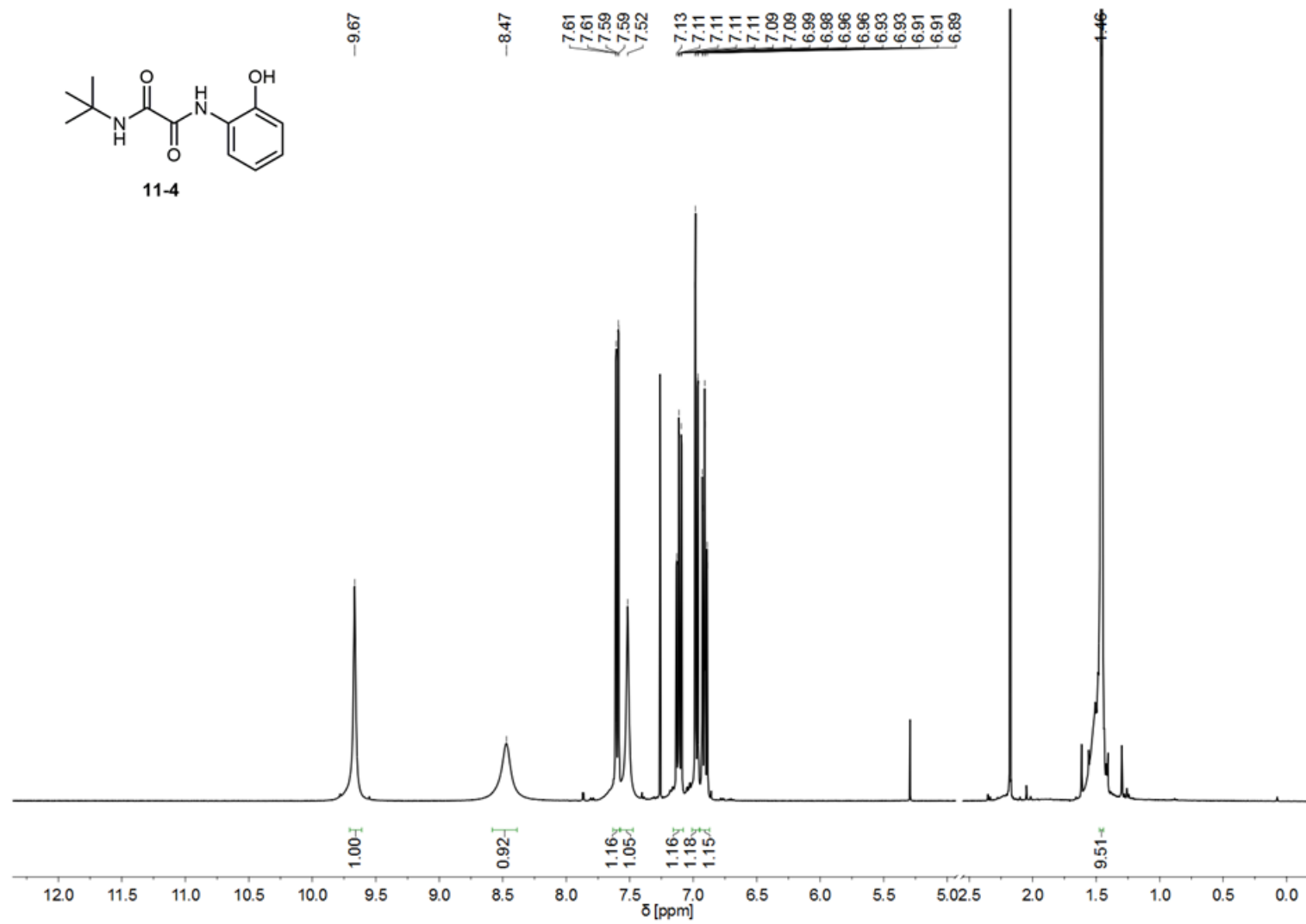


Abbildung 160: ¹H NMR Spektrum von *N*-(*t*-Butyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (**11-4**) in CDCl₃.

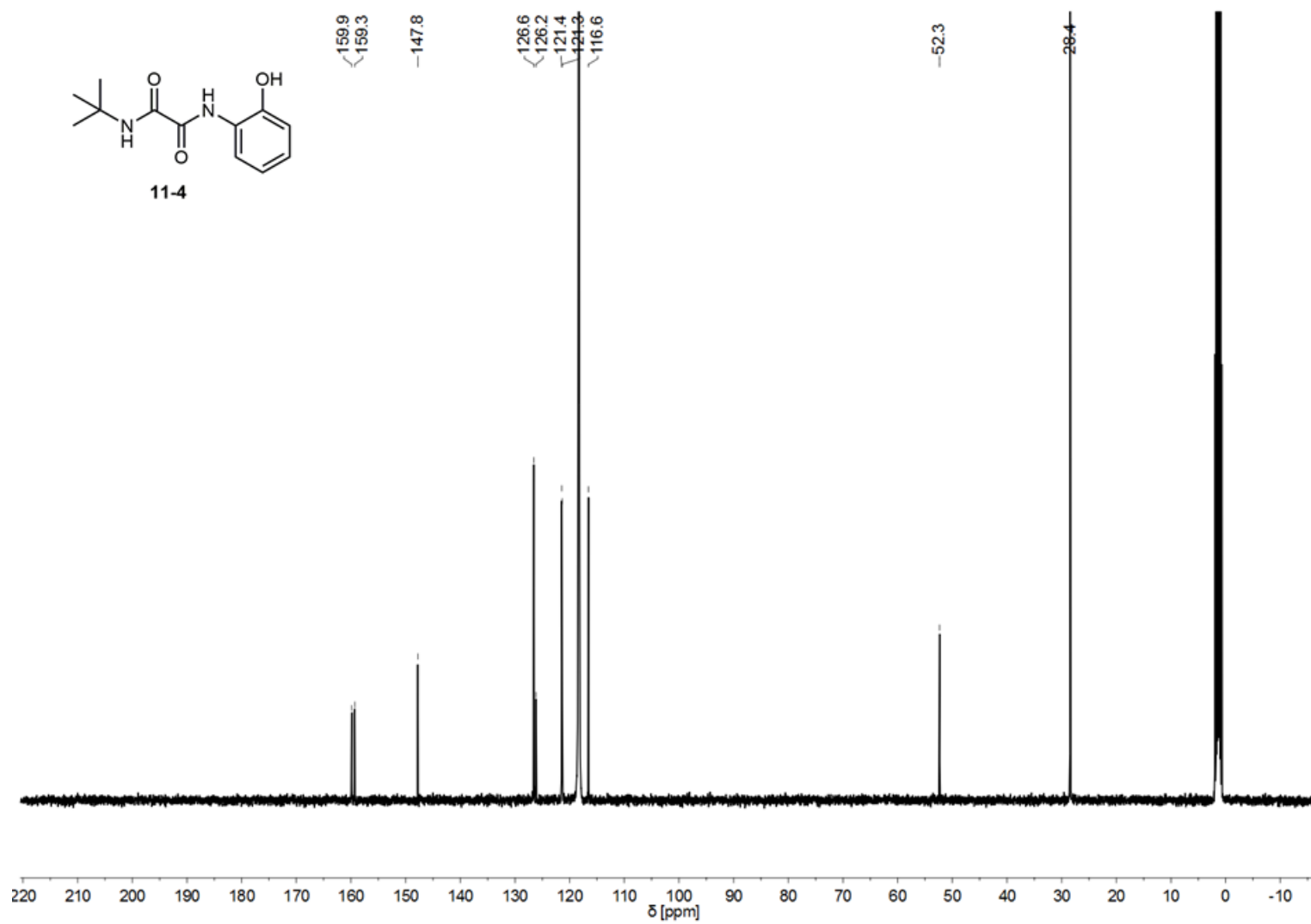


Abbildung 161: ^{13}C NMR Spektrum von *N*-(*t*-Butyl)-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (**11-4**) in CD_3CN .

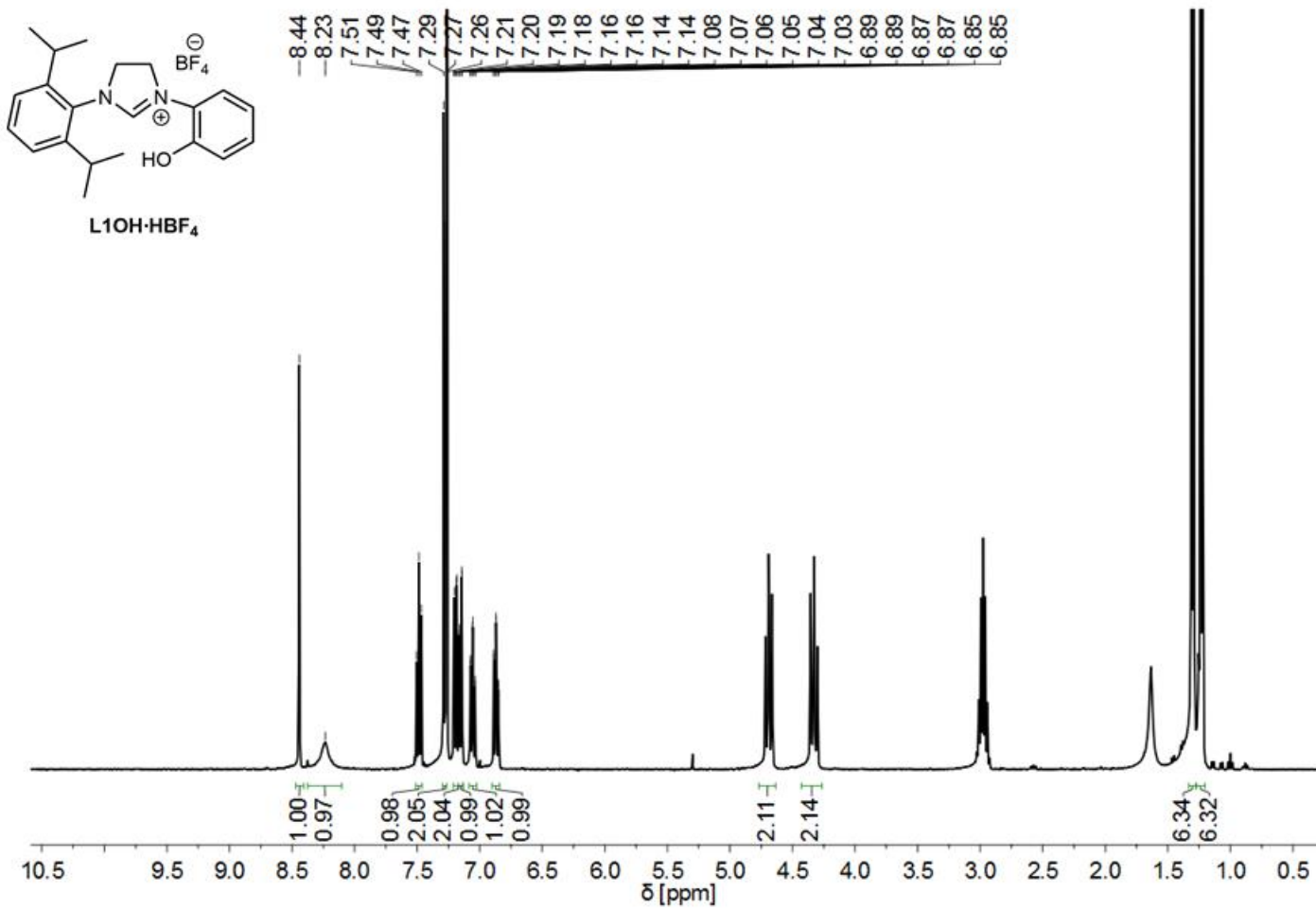


Abbildung 162: ¹H NMR Spektrum des NHC-Liganden L1OH·HBF₄ in DMSO-d₆.

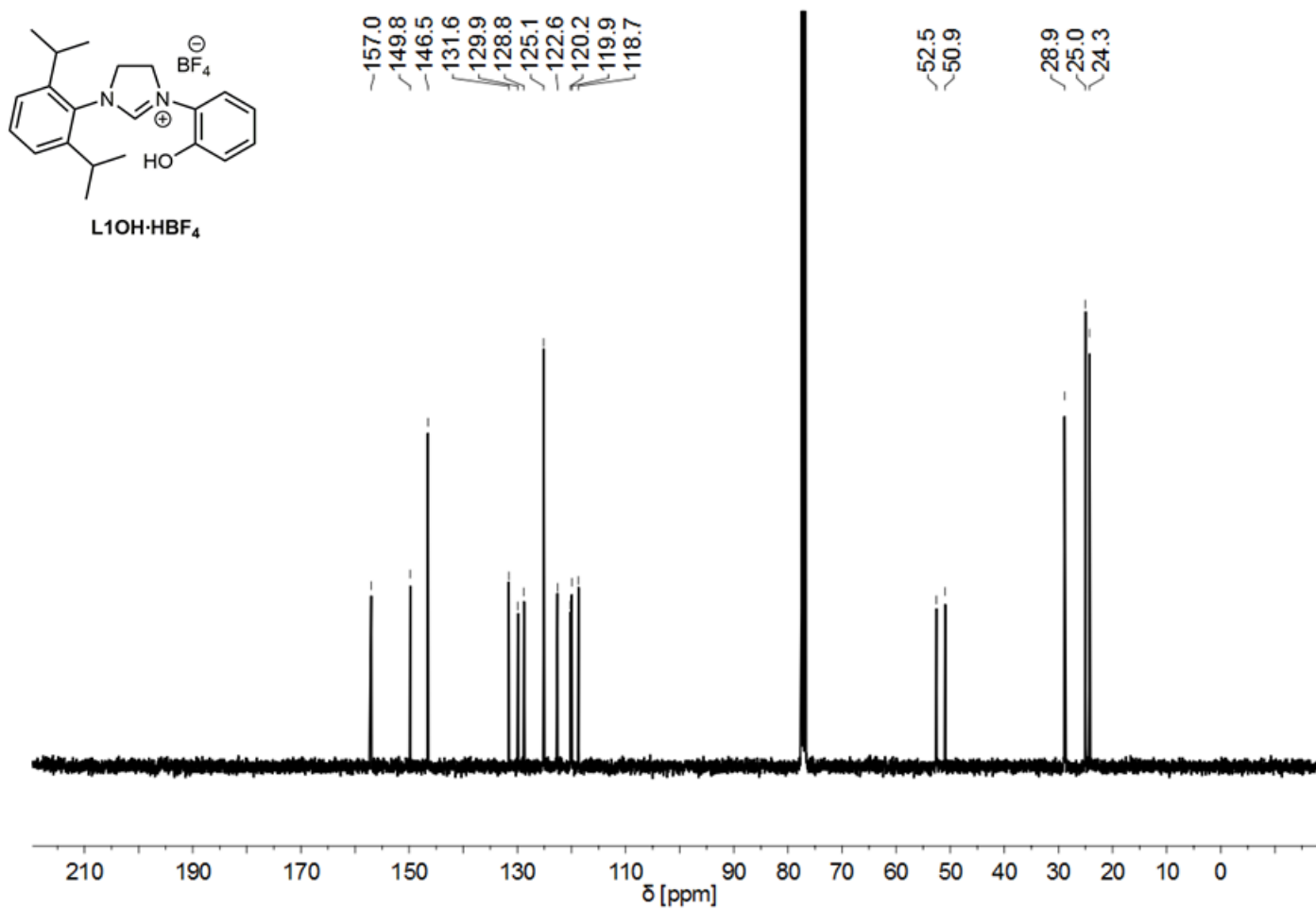


Abbildung 163: ¹³C NMR Spektrum des NHC-Liganden L1OH·HBF₄ in CDCl₃.

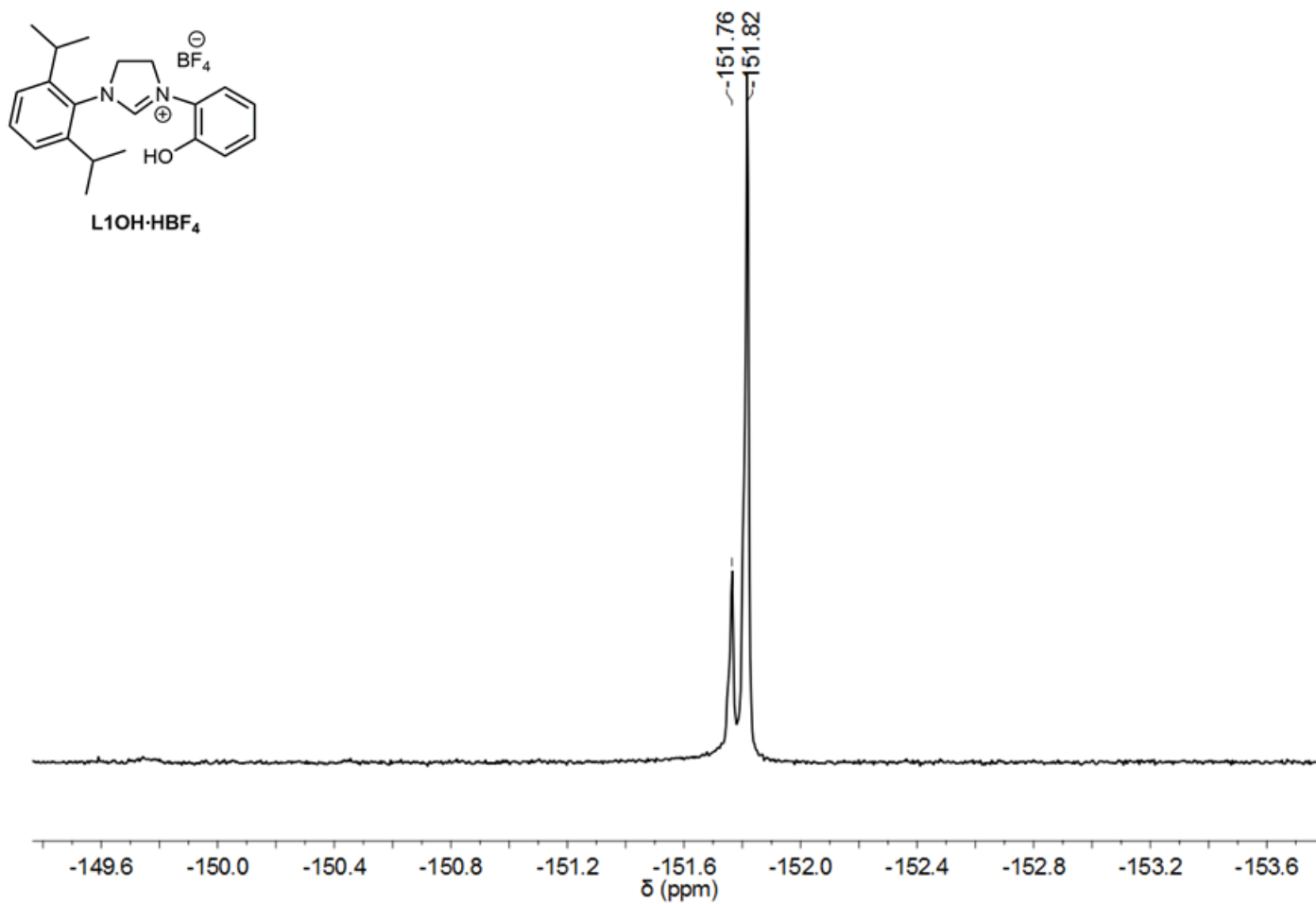


Abbildung 164: ¹⁹F NMR Spektrum des NHC-Liganden L1OH·HBF₄ in CDCl₃.

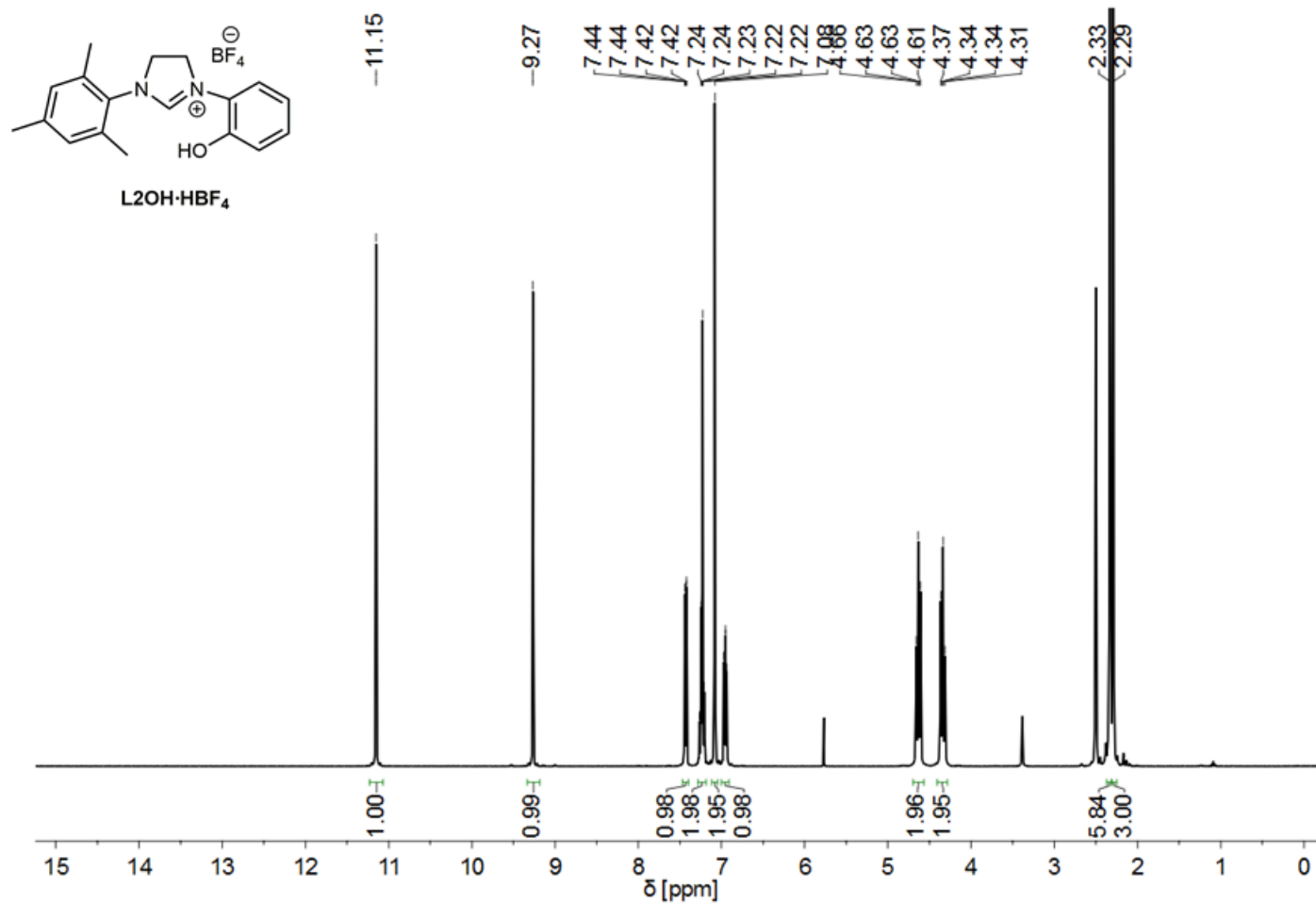


Abbildung 165: ^1H NMR Spektrum des NHC-Liganden $\text{L2OH}\cdot\text{HBF}_4$ in $\text{DMSO-}d_6$.

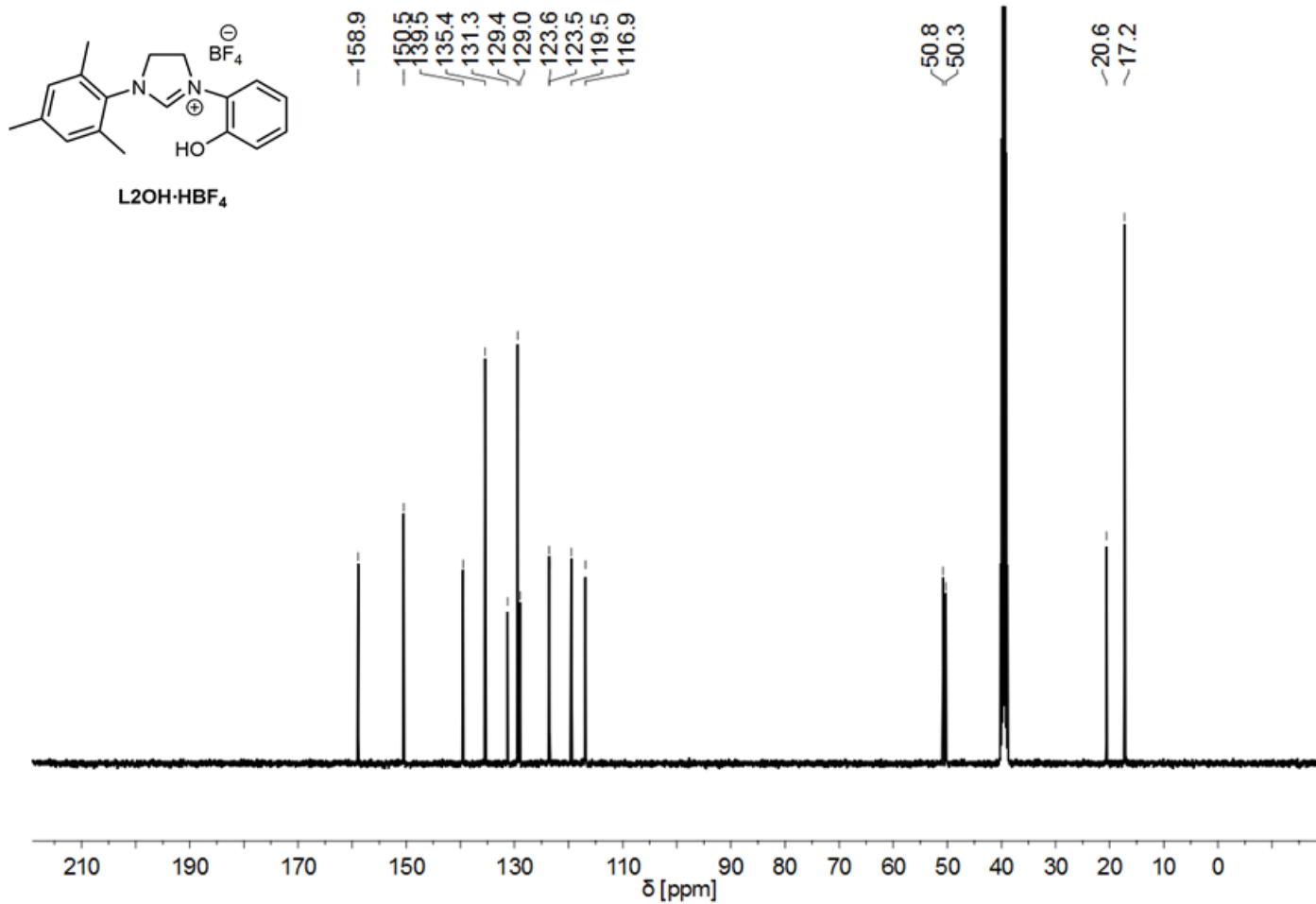


Abbildung 166: ¹³C NMR Spektrum des NHC-Liganden L2OH·HBF₄ in DMSO-*d*₆.

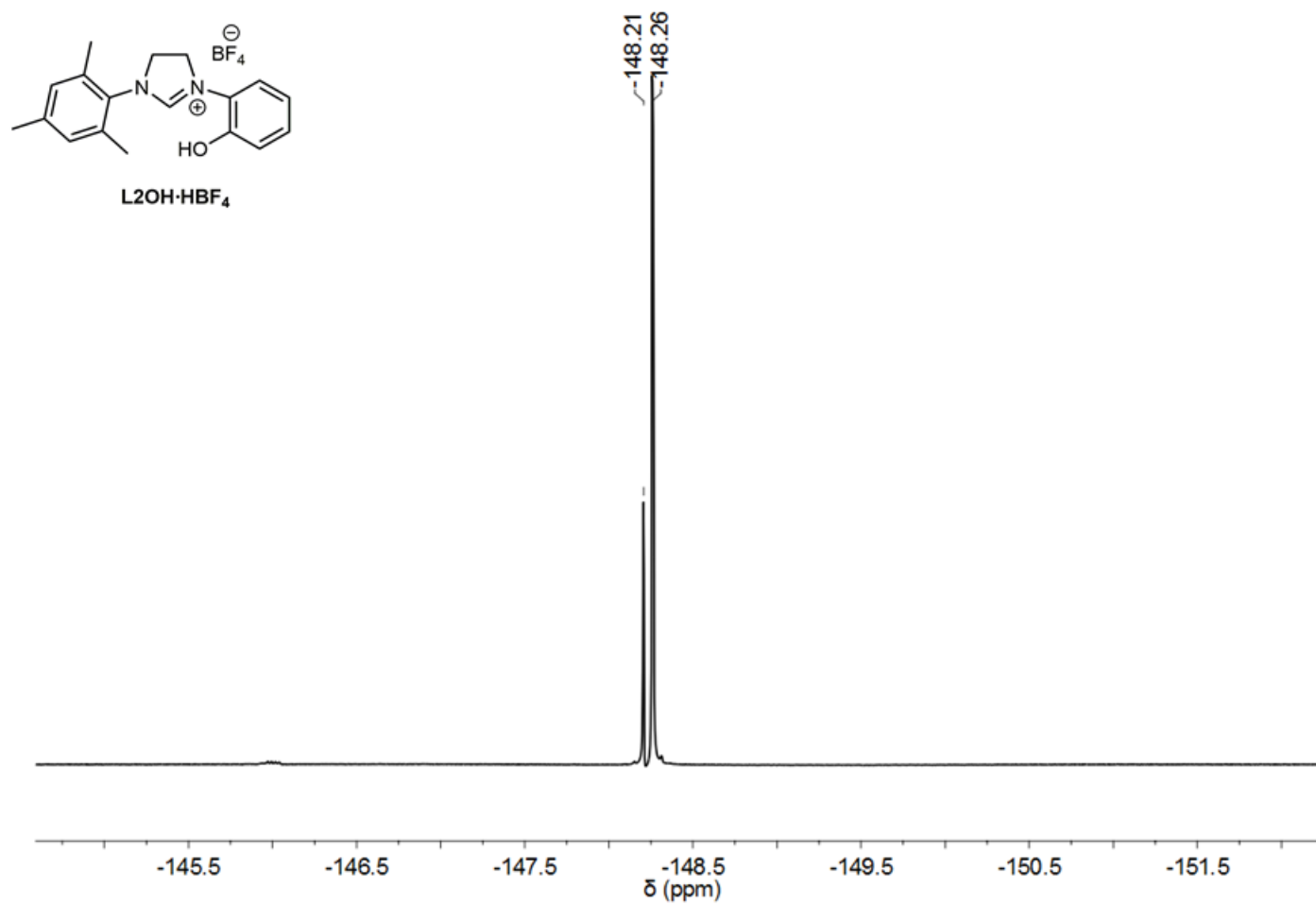


Abbildung 167: ¹⁹F NMR Spektrum des NHC-Liganden **L2OH·HBF₄** in DMSO-*d*₆.

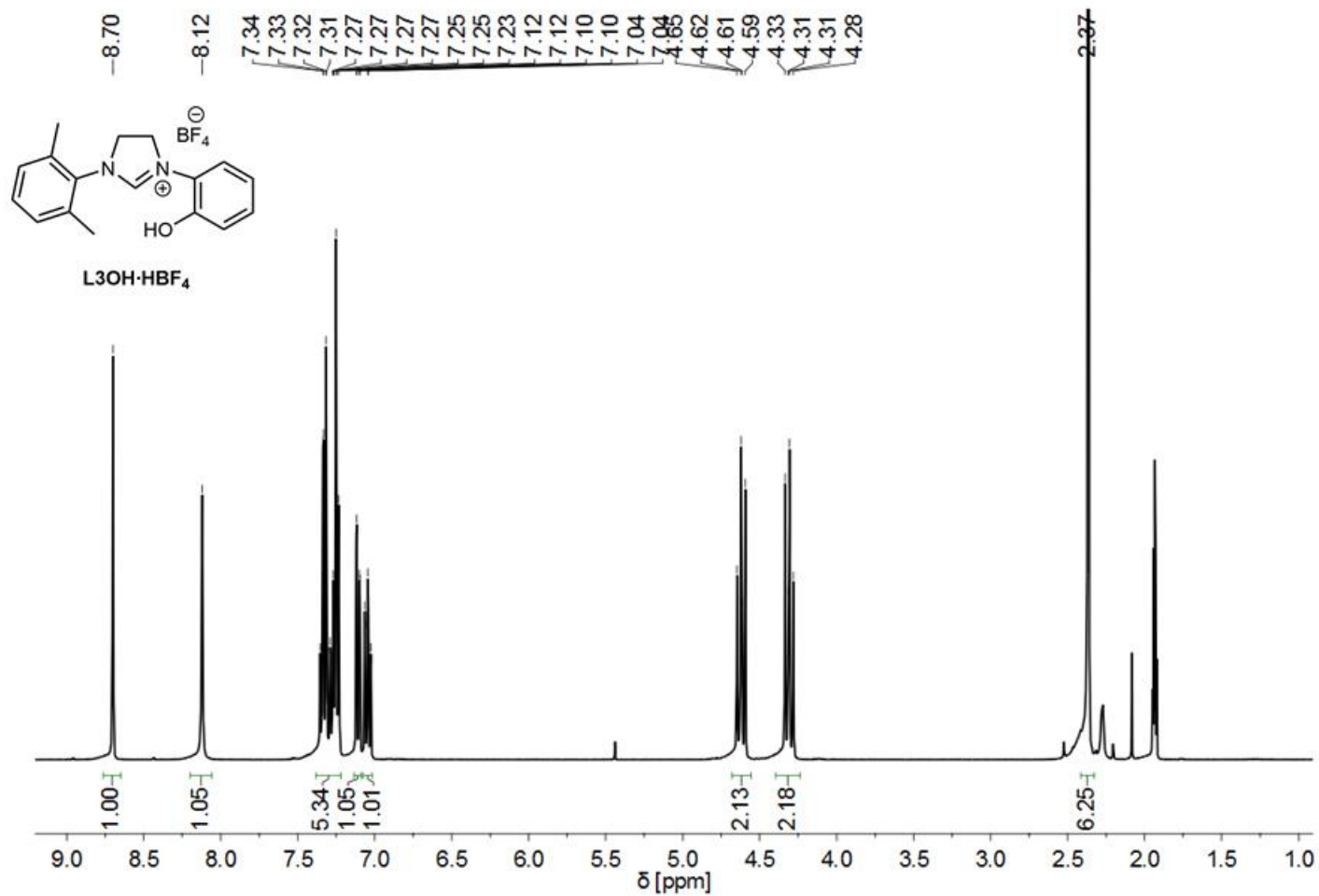


Abbildung 168: ¹H NMR Spektrum des NHC-Liganden L3OH·HBF₄ in CD₃CN.

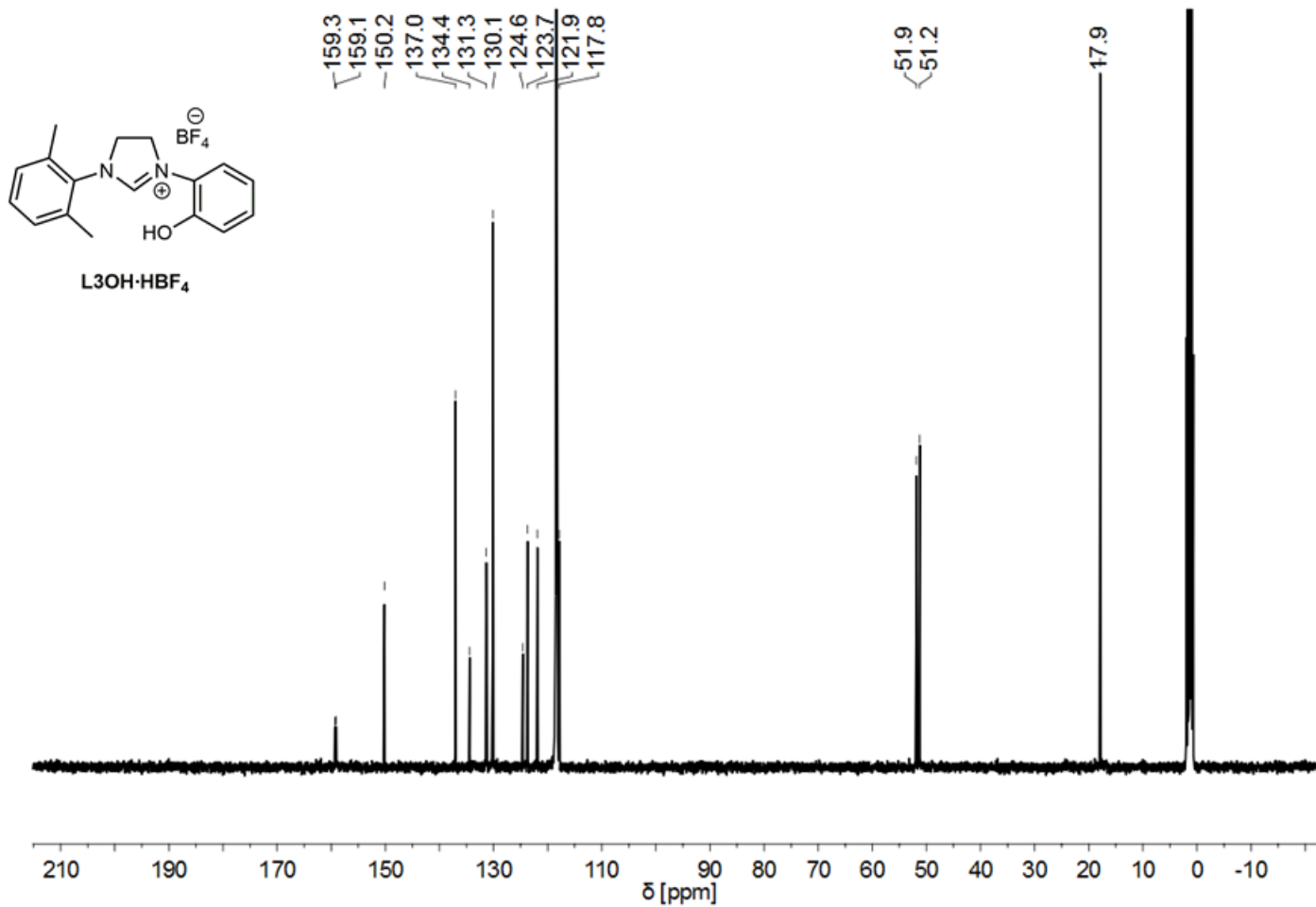


Abbildung 169: ¹³C NMR Spektrum des NHC-Liganden **L3OH·HBF₄** in CD₃CN.

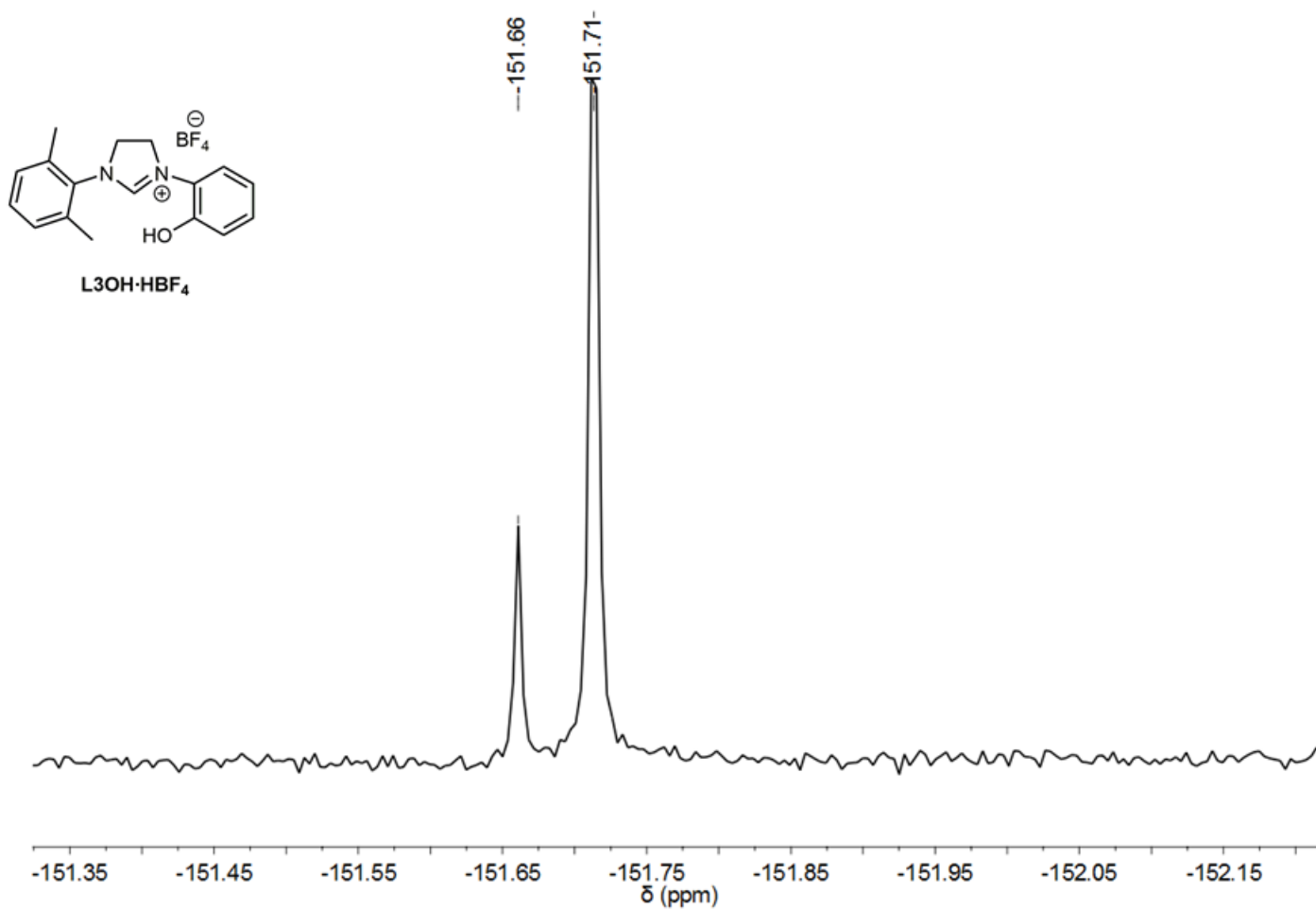


Abbildung 170: ^{19}F NMR Spektrum des NHC-Liganden $\text{L3OH}\cdot\text{HBF}_4$ in CDCl_3 .

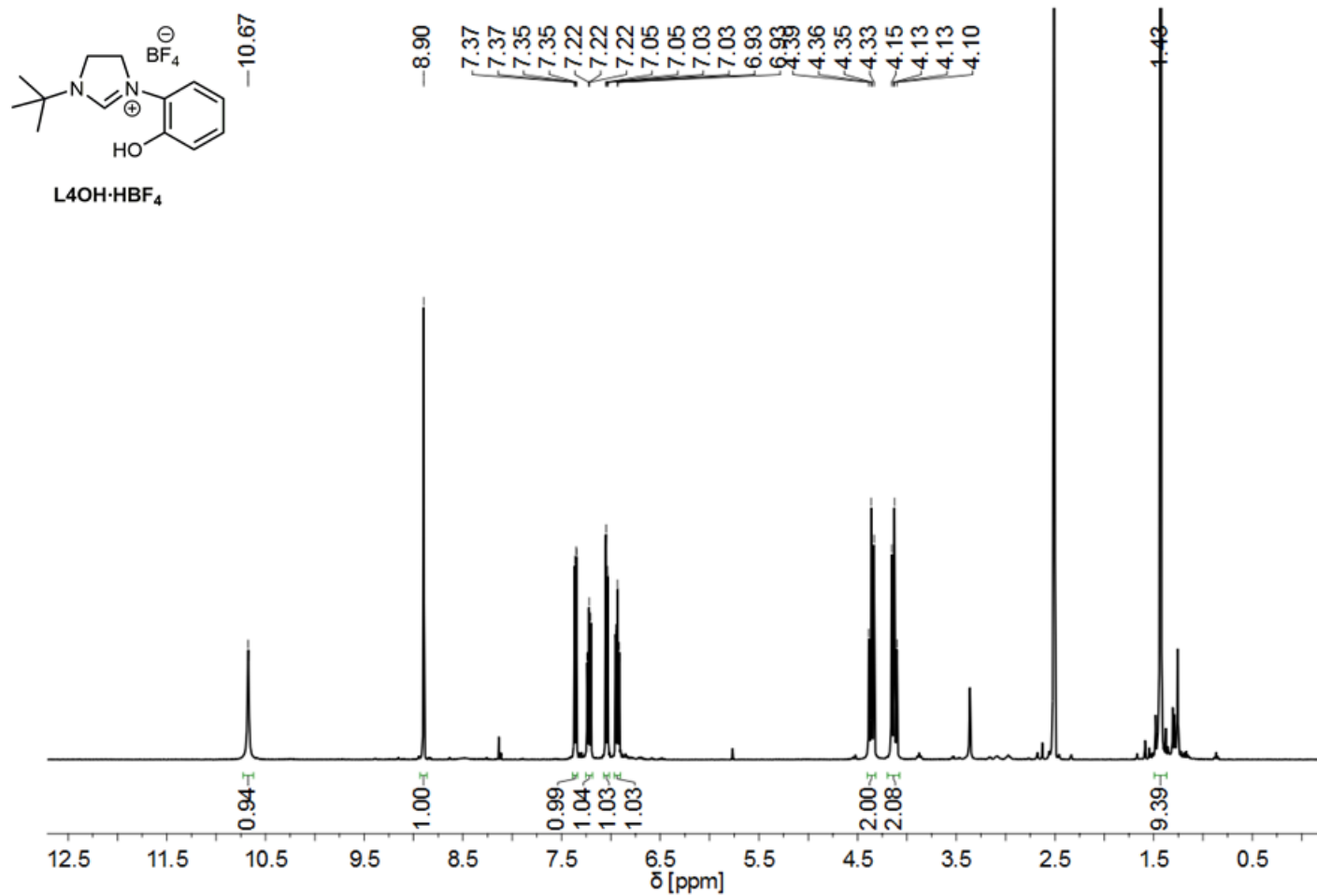


Abbildung 171: ¹H NMR Spektrum des NHC-Liganden **L4OH·HBF₄** in DMSO-*d*₆.

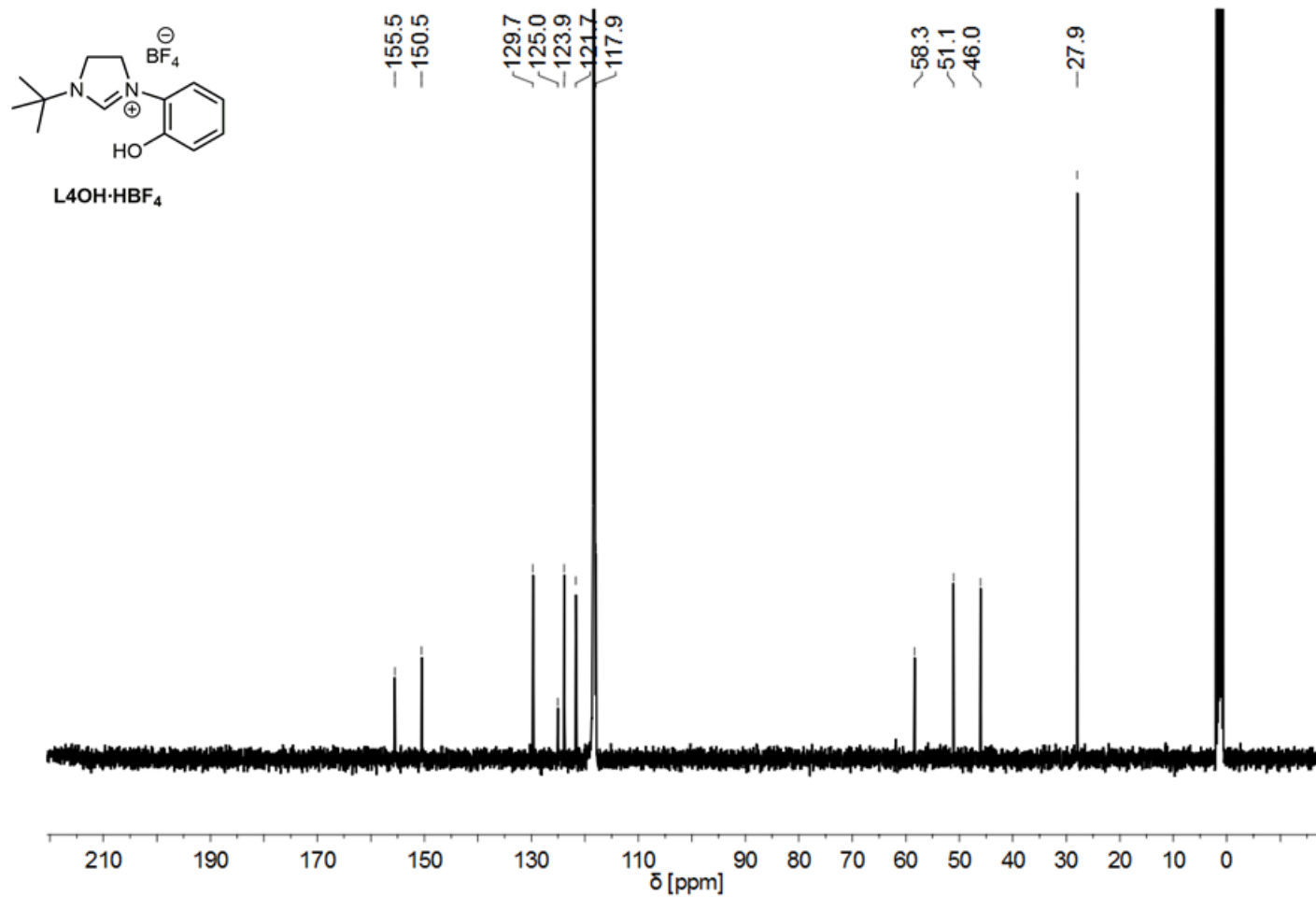


Abbildung 172: ¹³C NMR Spektrum des NHC-Liganden **L4OH·HBF₄** in CD₃CN.

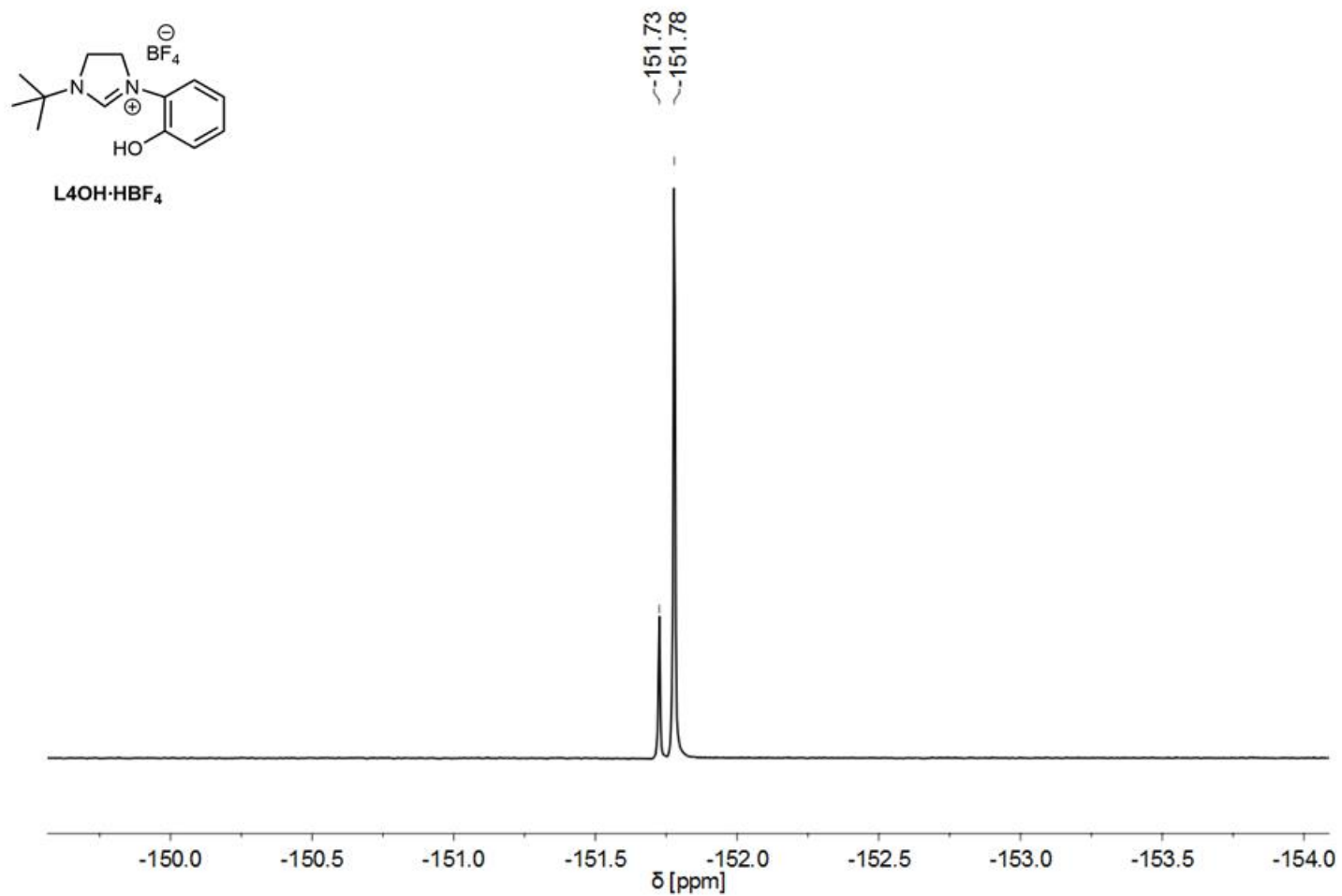


Abbildung 173: ¹⁹F NMR Spektrum des NHC-Liganden **L4OH·HBF₄** in CD₃CN.

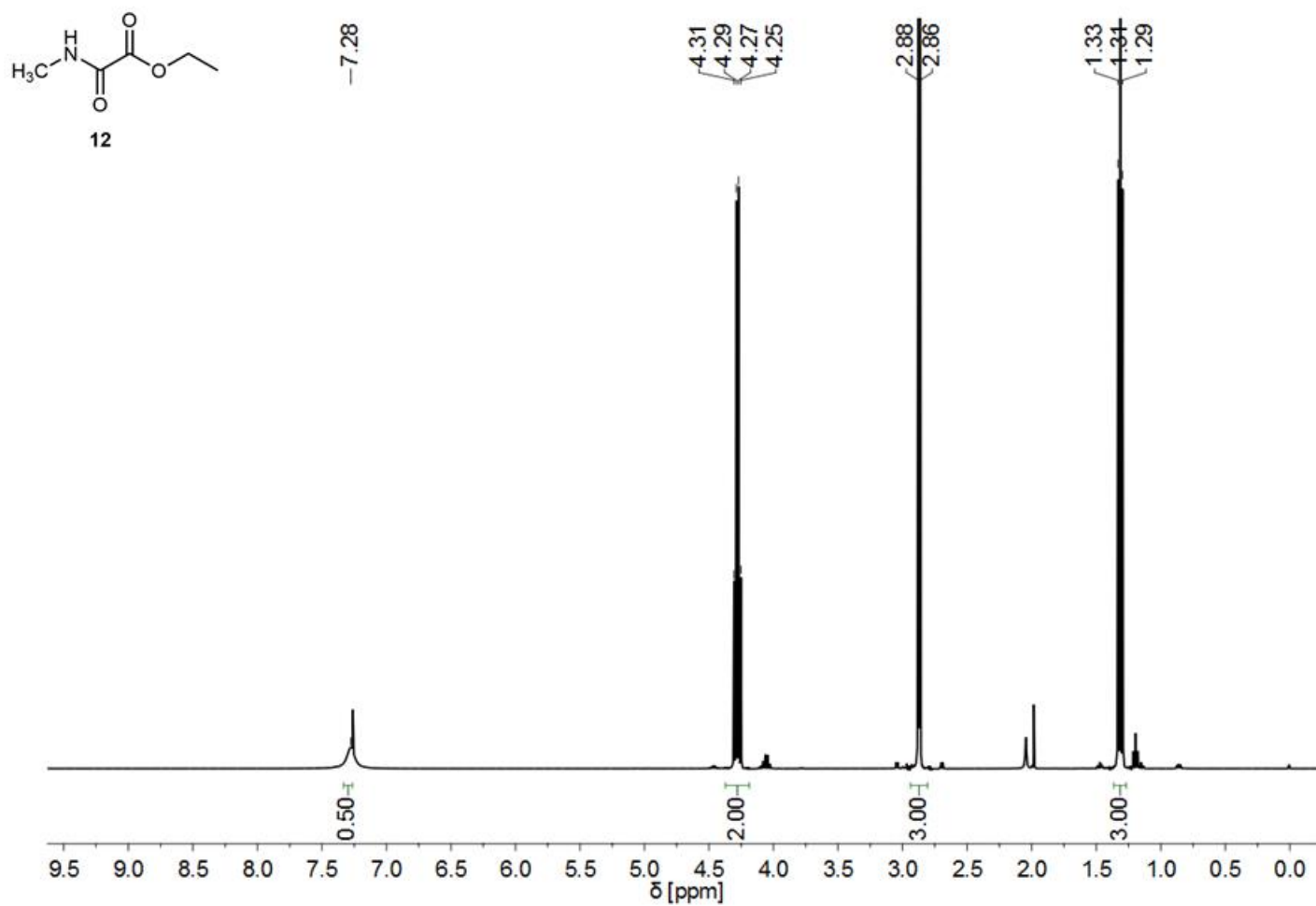


Abbildung 174: ^1H NMR Spektrum von Oxalsäure-*N*-methylamidethylester (**12**) in CDCl_3 .

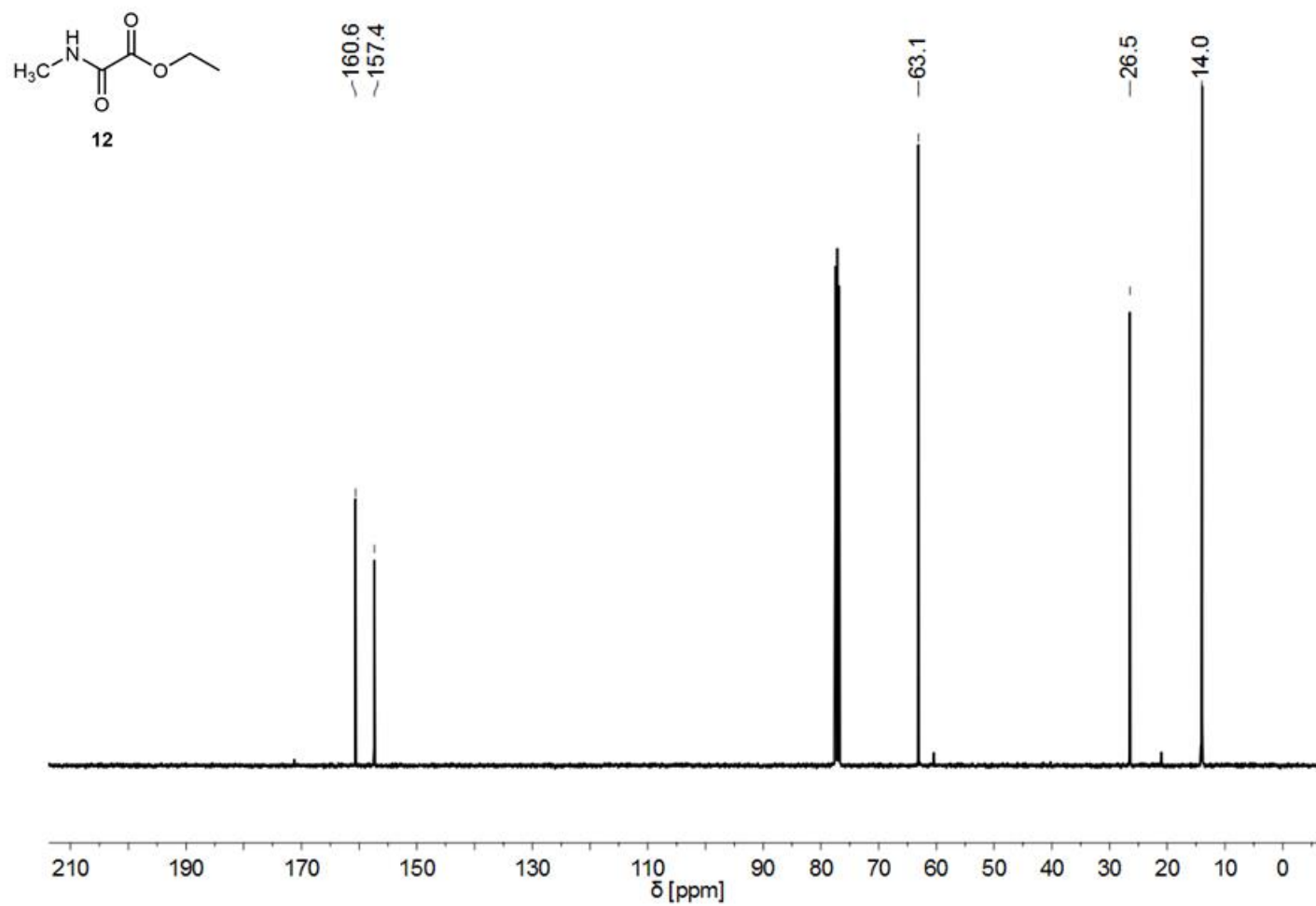


Abbildung 175: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure-N-methylamidethylester (**12**) in CDCl_3 .

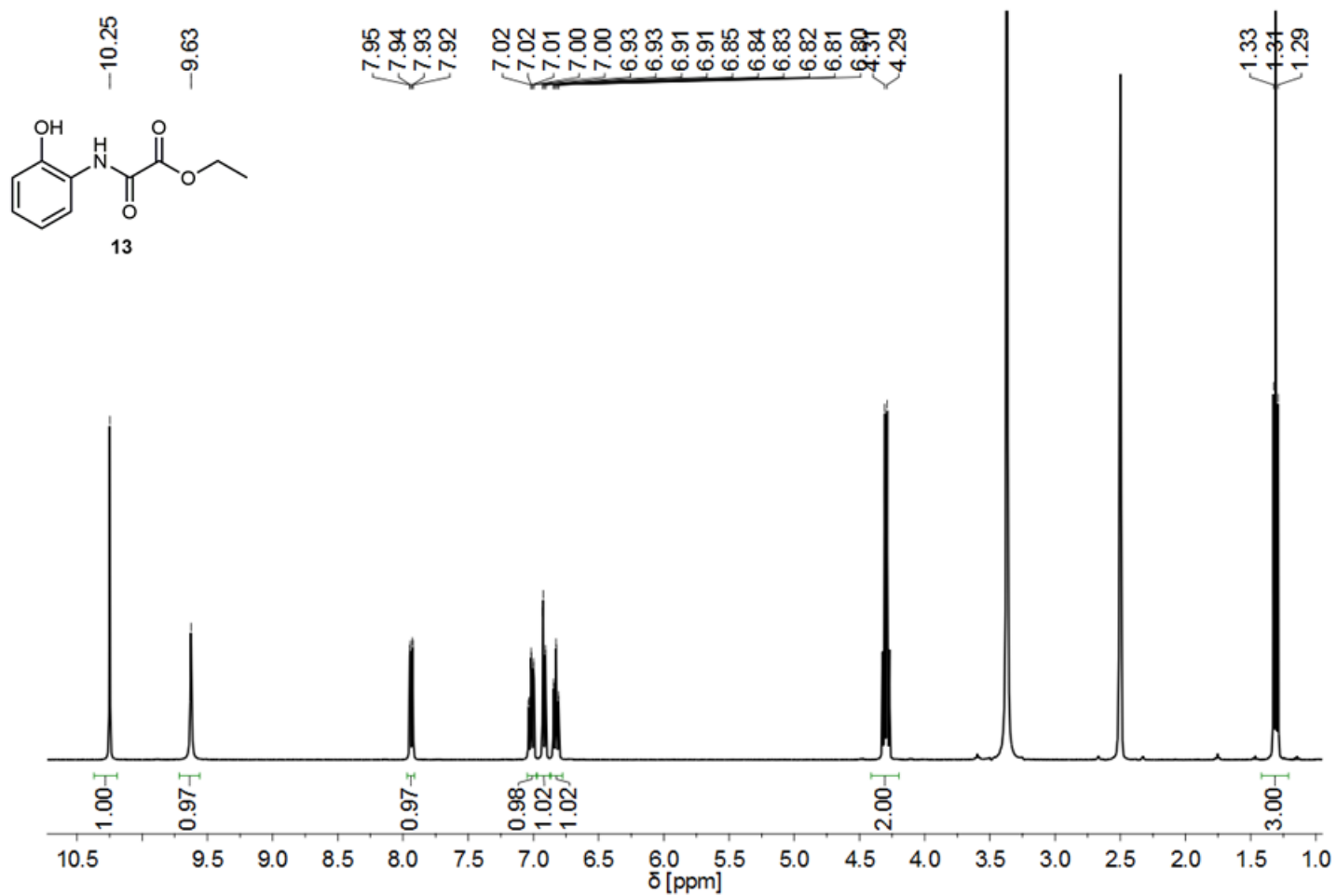


Abbildung 176: ¹H NMR Spektrum von Oxalsäure-N-(2-hydroxyphenyl)amidethylester (**13**) in DMSO-d₆.

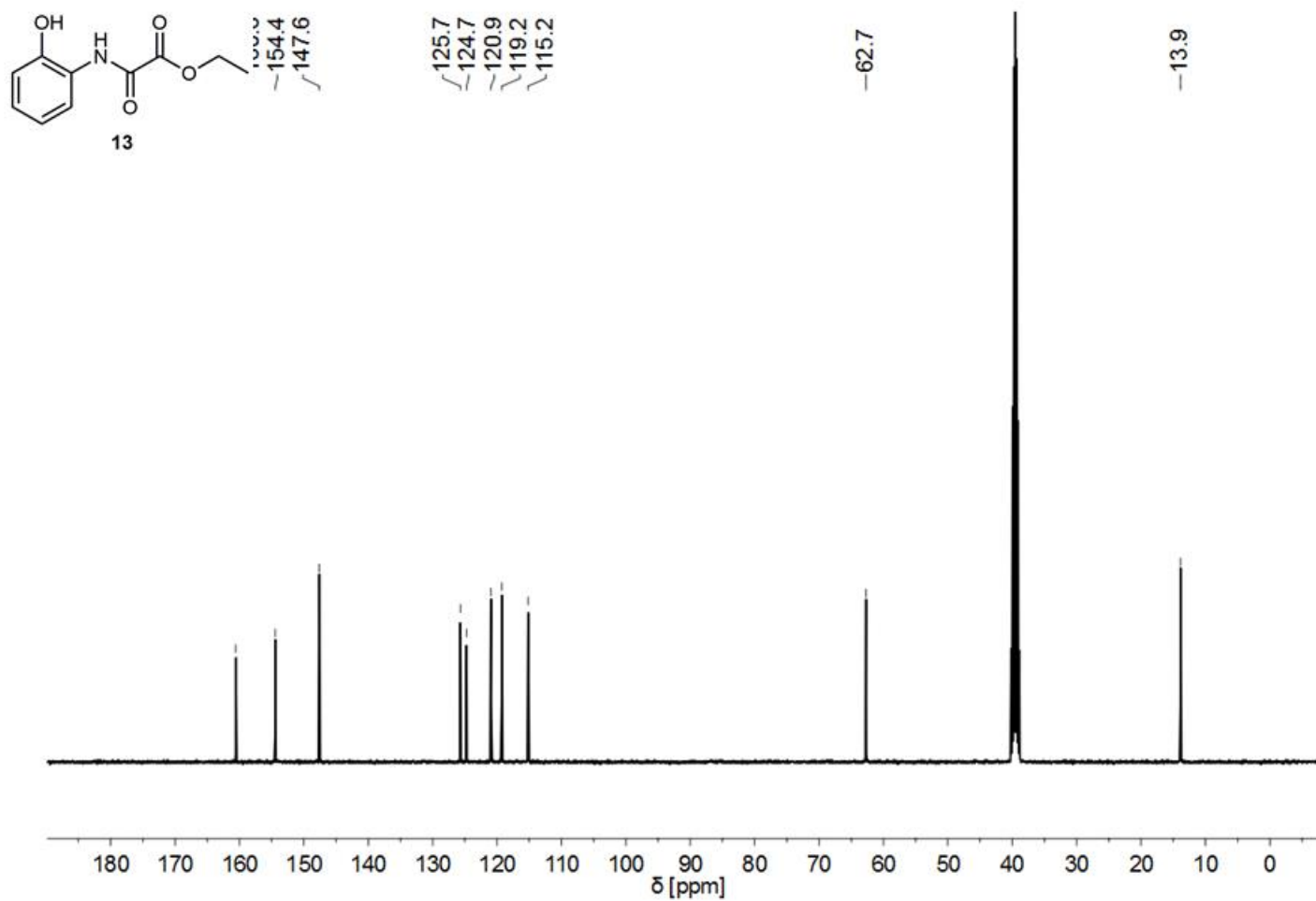


Abbildung 177: ¹³C NMR Spektrum von Oxalsäure-N-(2-hydroxyphenyl)amidethylester (13) in DMSO-*d*₆.

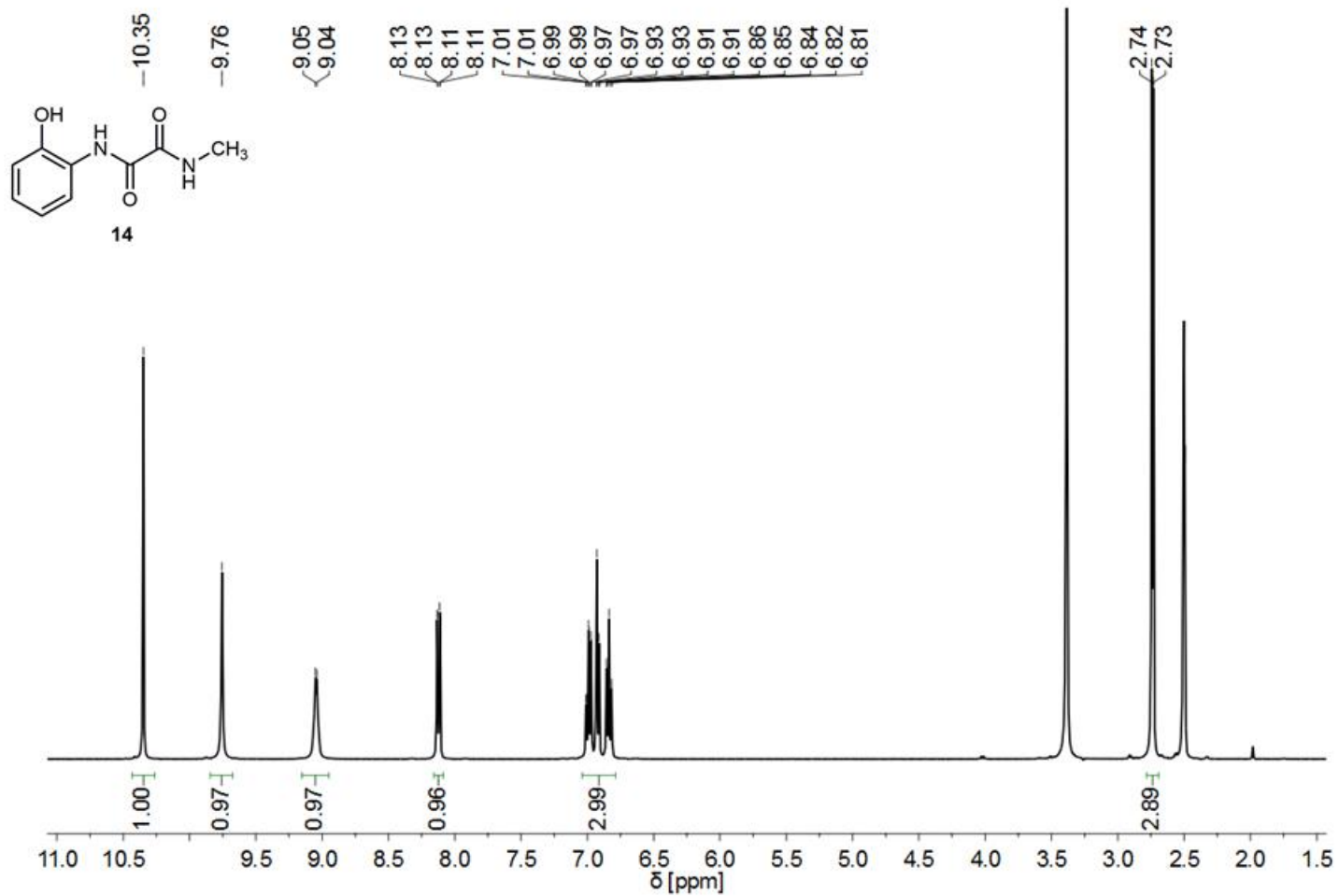


Abbildung 178: ¹H NMR Spektrum von *N*-Methyl-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (**14**) in DMSO-*d*₆.

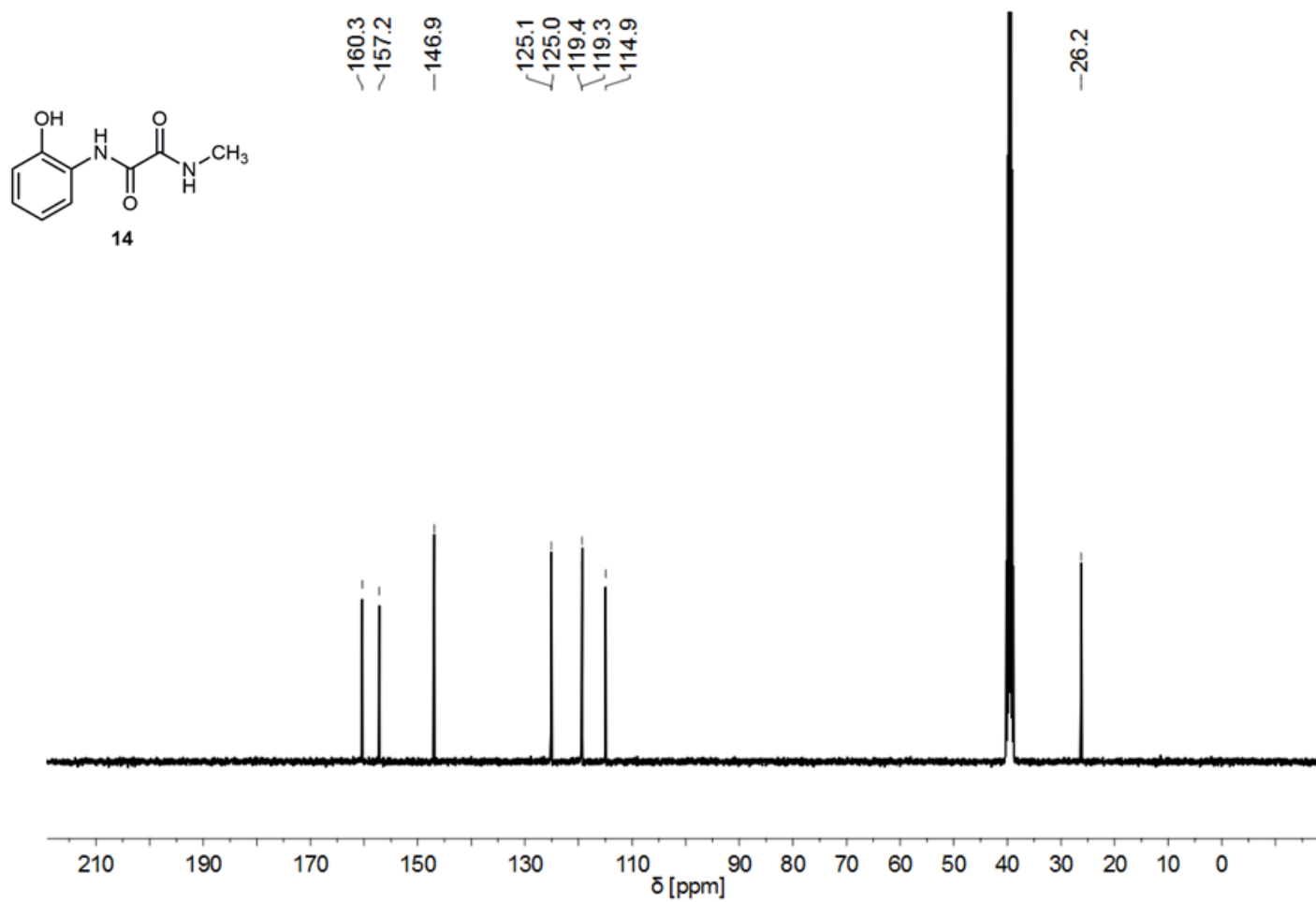


Abbildung 179: ¹³C NMR Spektrum von *N*-Methyl-*N'*-(2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (**14**) in DMSO-*d*₆.

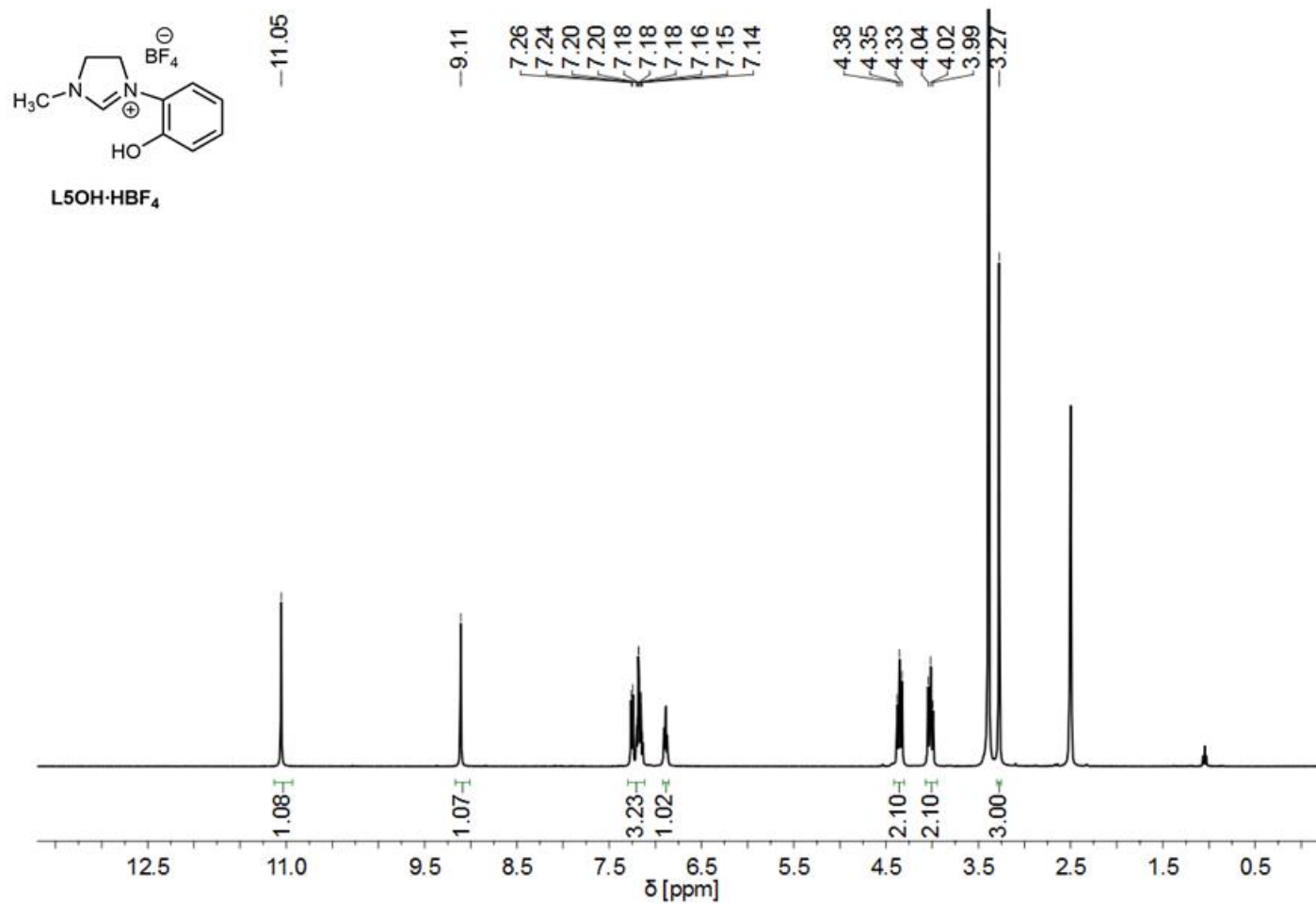


Abbildung 180: ¹H NMR Spektrum des NHC-Liganden **L5OH·HBF₄** in DMSO-*d*₆.

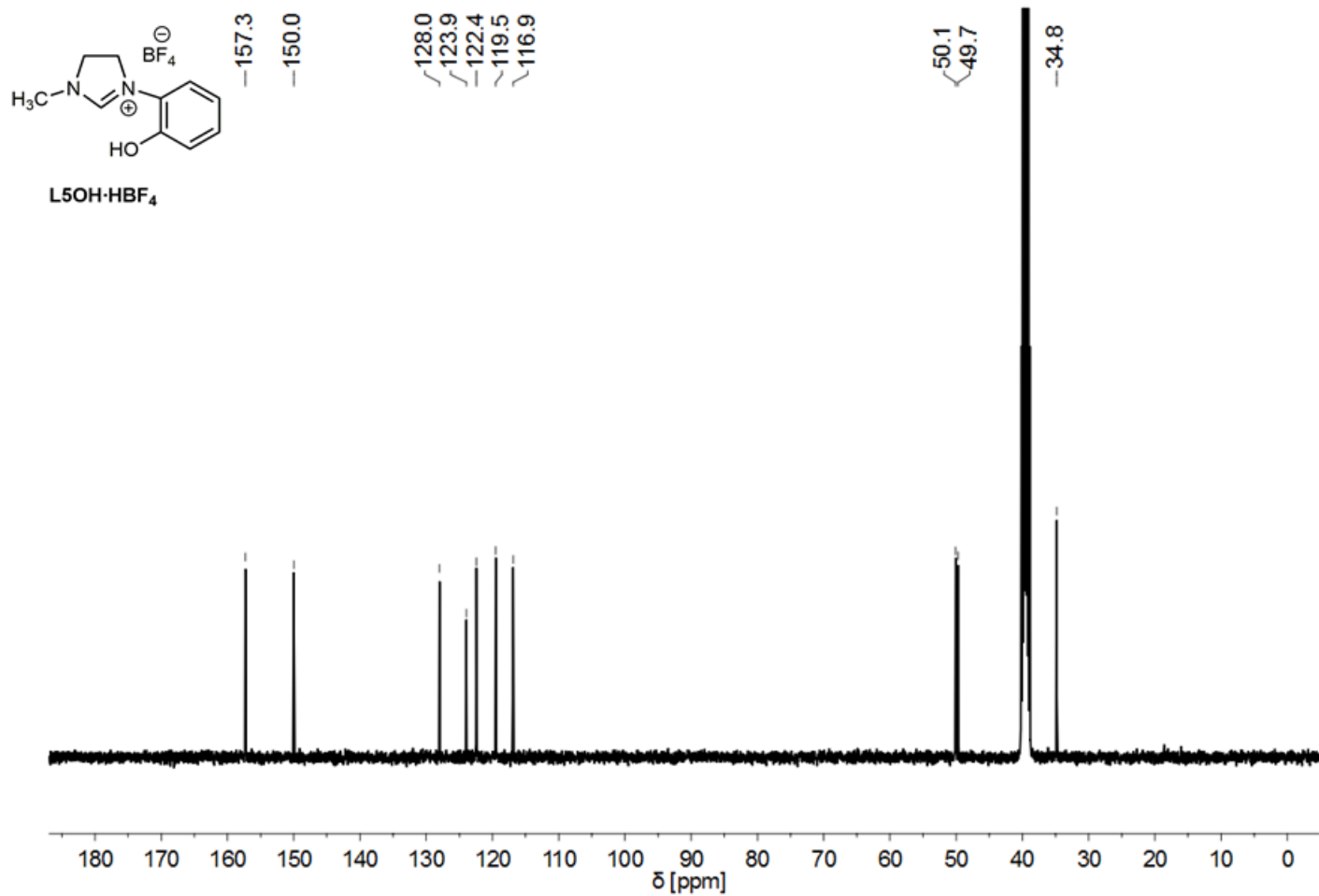


Abbildung 181: ¹³C NMR Spektrum des NHC-Liganden L5OH·HBF₄ in DMSO-*d*₆.

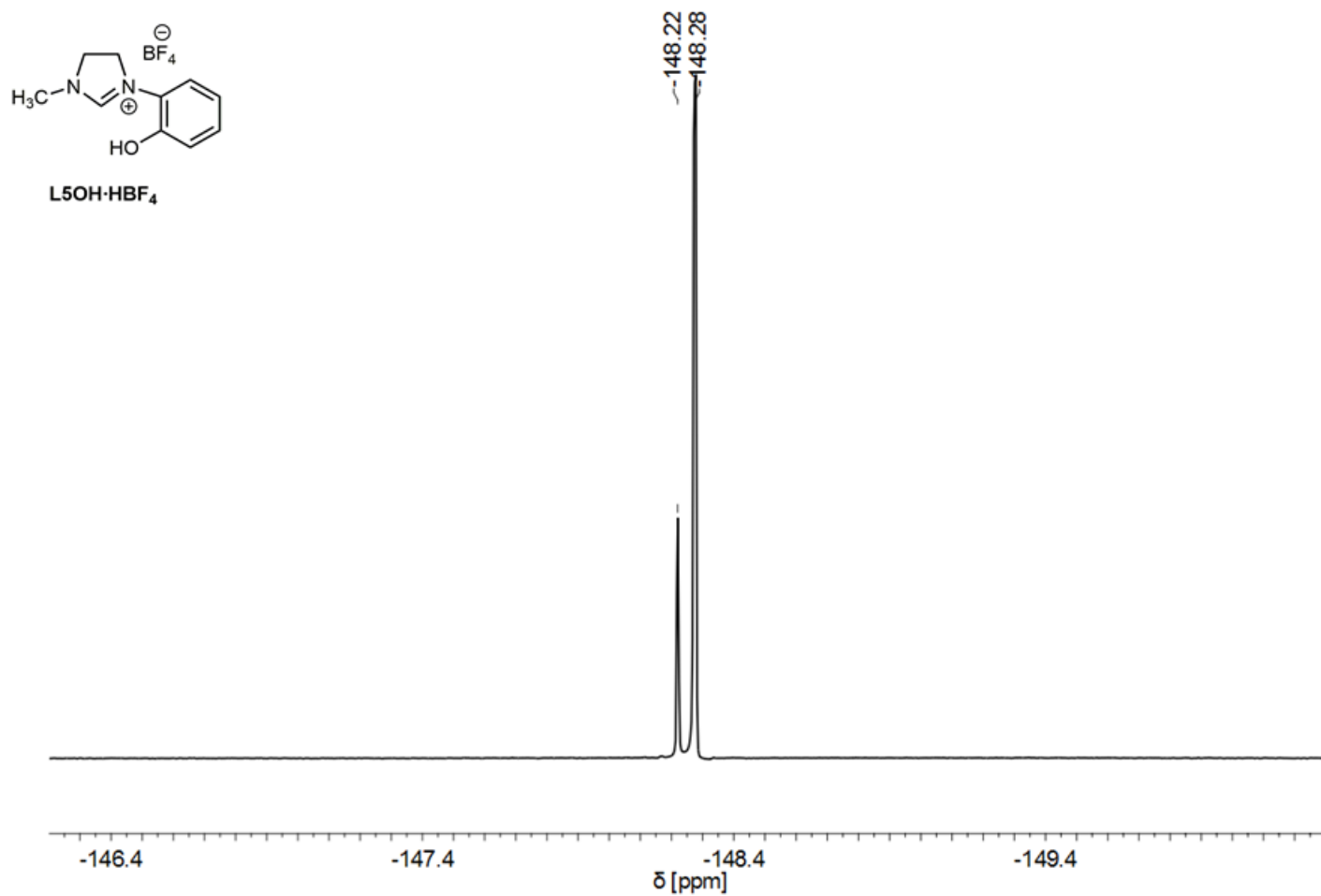


Abbildung 182: ¹⁹F NMR Spektrum des NHC-Liganden L5OH·HBF₄ in DMSO-*d*₆.

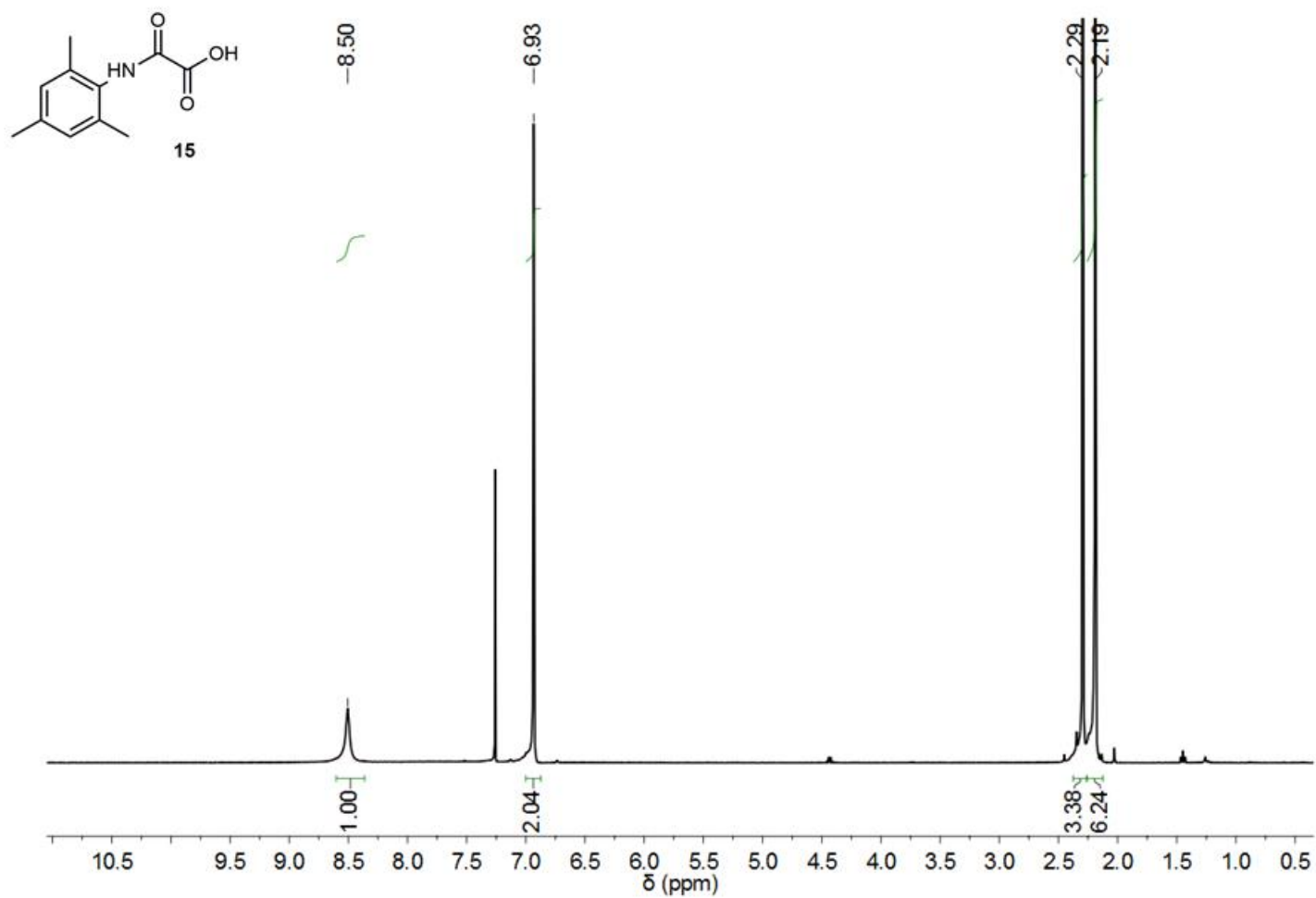


Abbildung 183: ^1H NMR Spektrum von Oxalsäure-N-mesitylmonoamid (15) in CDCl_3 .

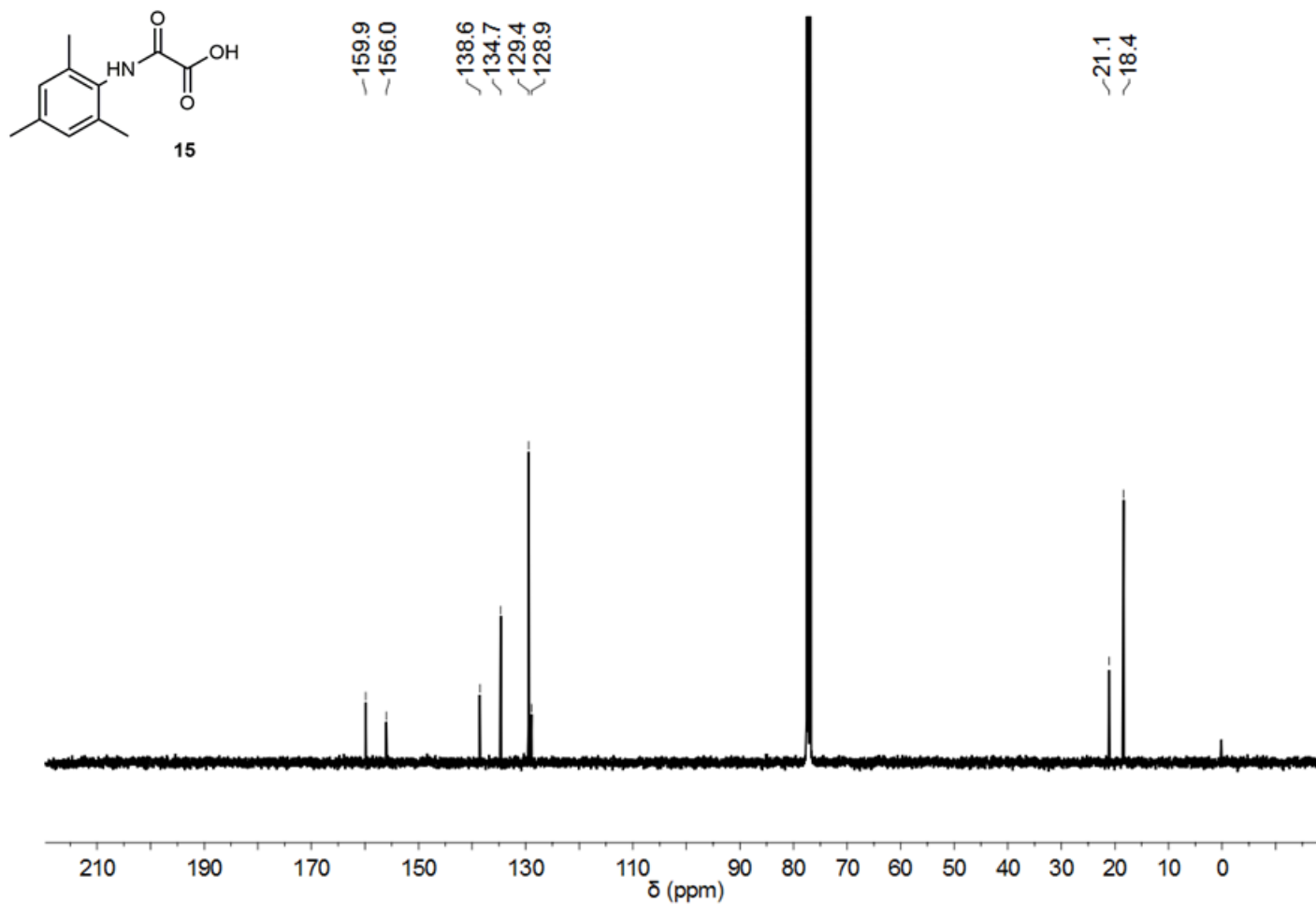


Abbildung 184: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure-*N*-mesitylmonoamid (**15**) in CDCl₃.

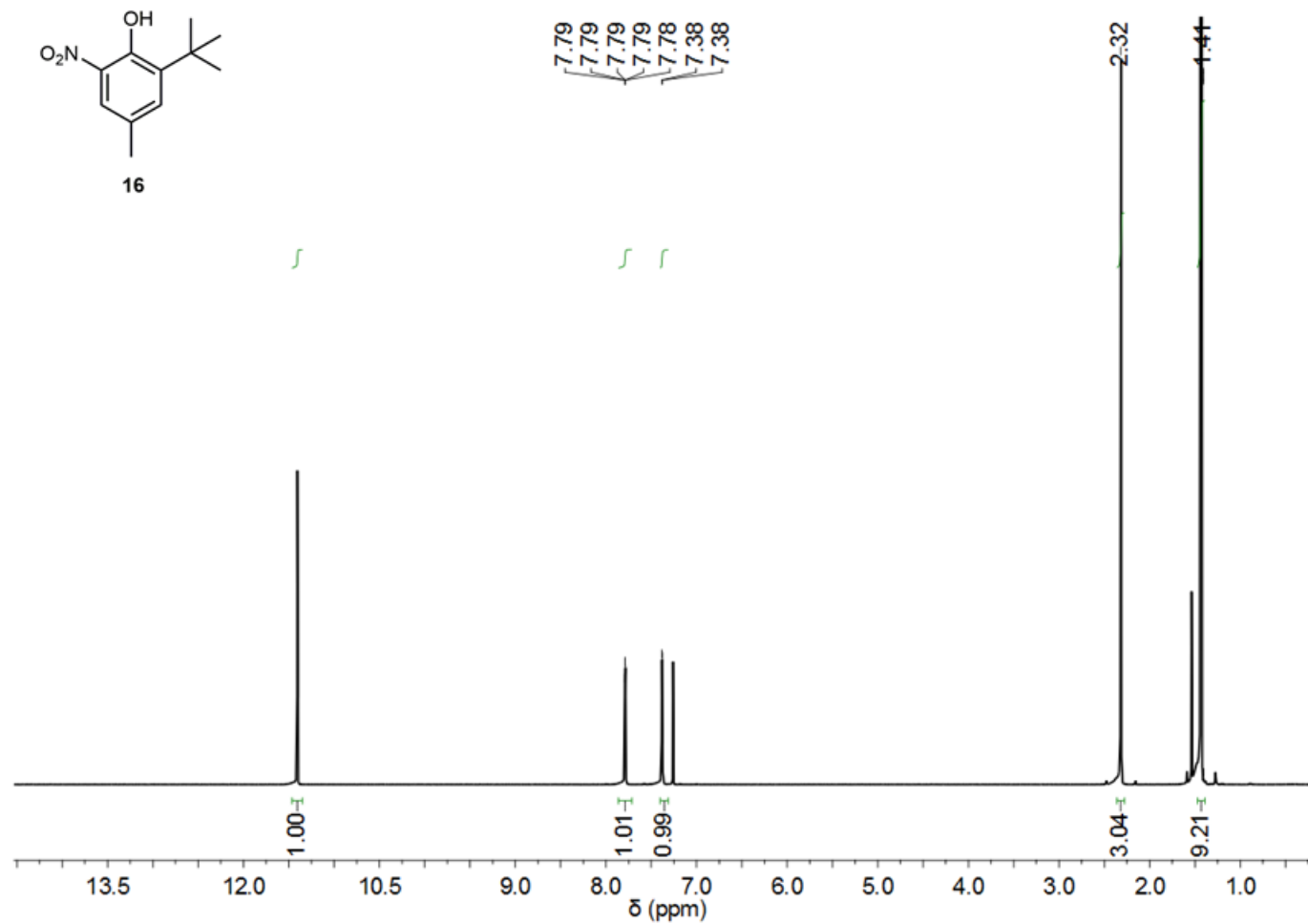


Abbildung 185: ¹H NMR Spektrum von 2-(^tButyl)-4-methyl-6-nitrophenol (**16**) in CDCl₃.

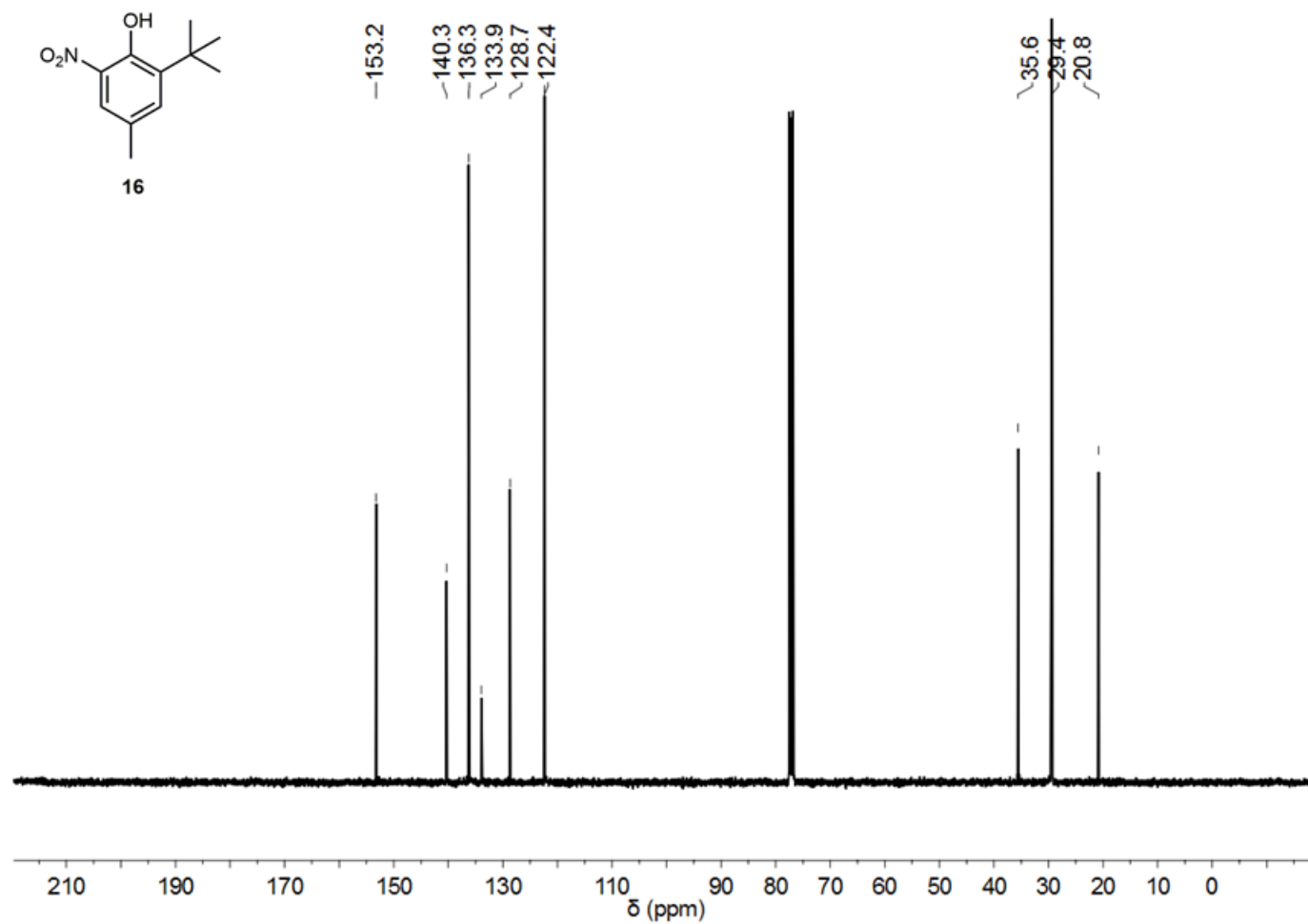


Abbildung 186: ¹³C NMR Spektrum von 2-(^tButyl)-4-methyl-6-nitrophenol (**16**) in CDCl₃.

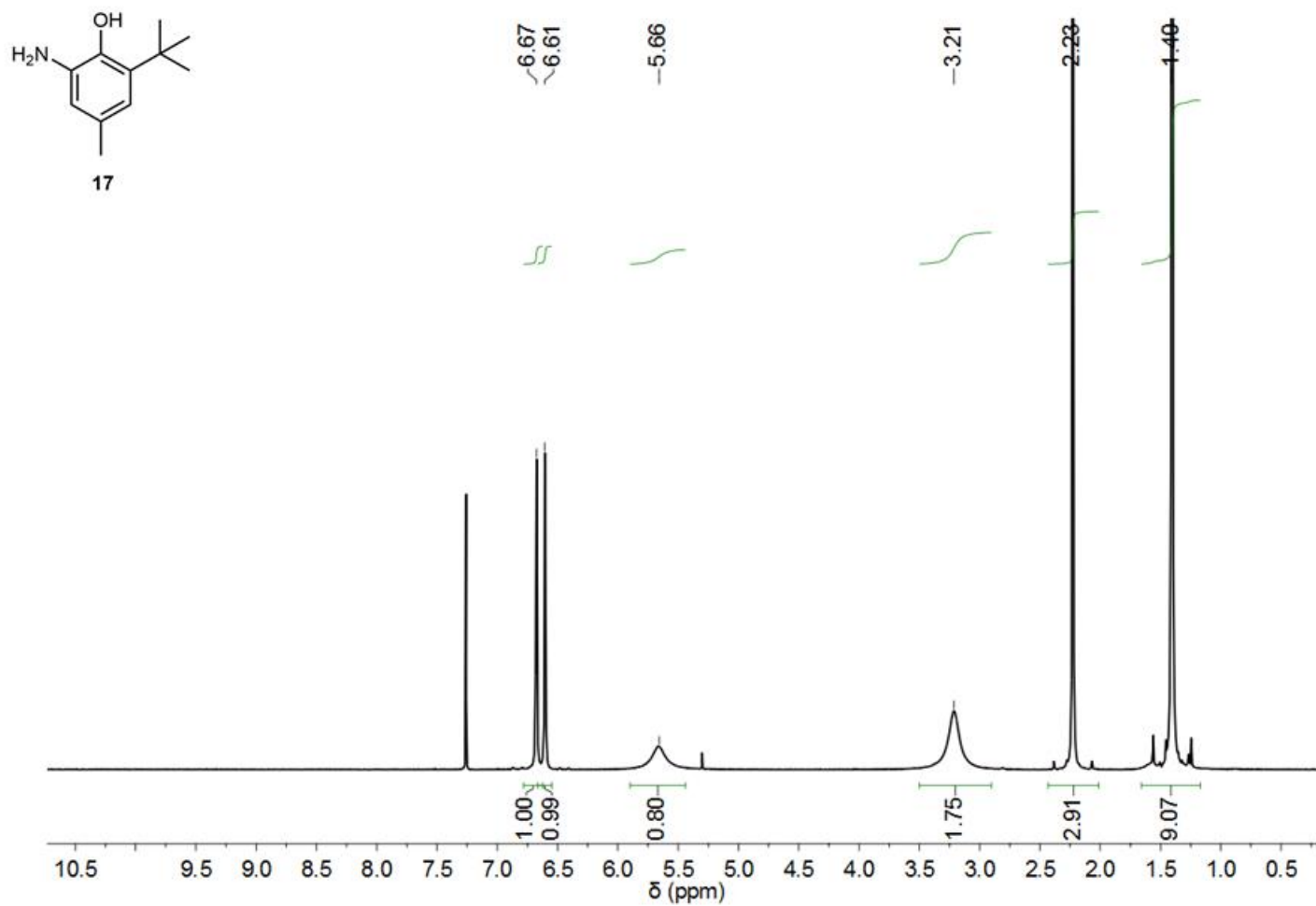


Abbildung 187: ^1H NMR Spektrum von 2-Amino-6-(*t*-butyl)-4-methylphenol (**17**) in CDCl_3 .

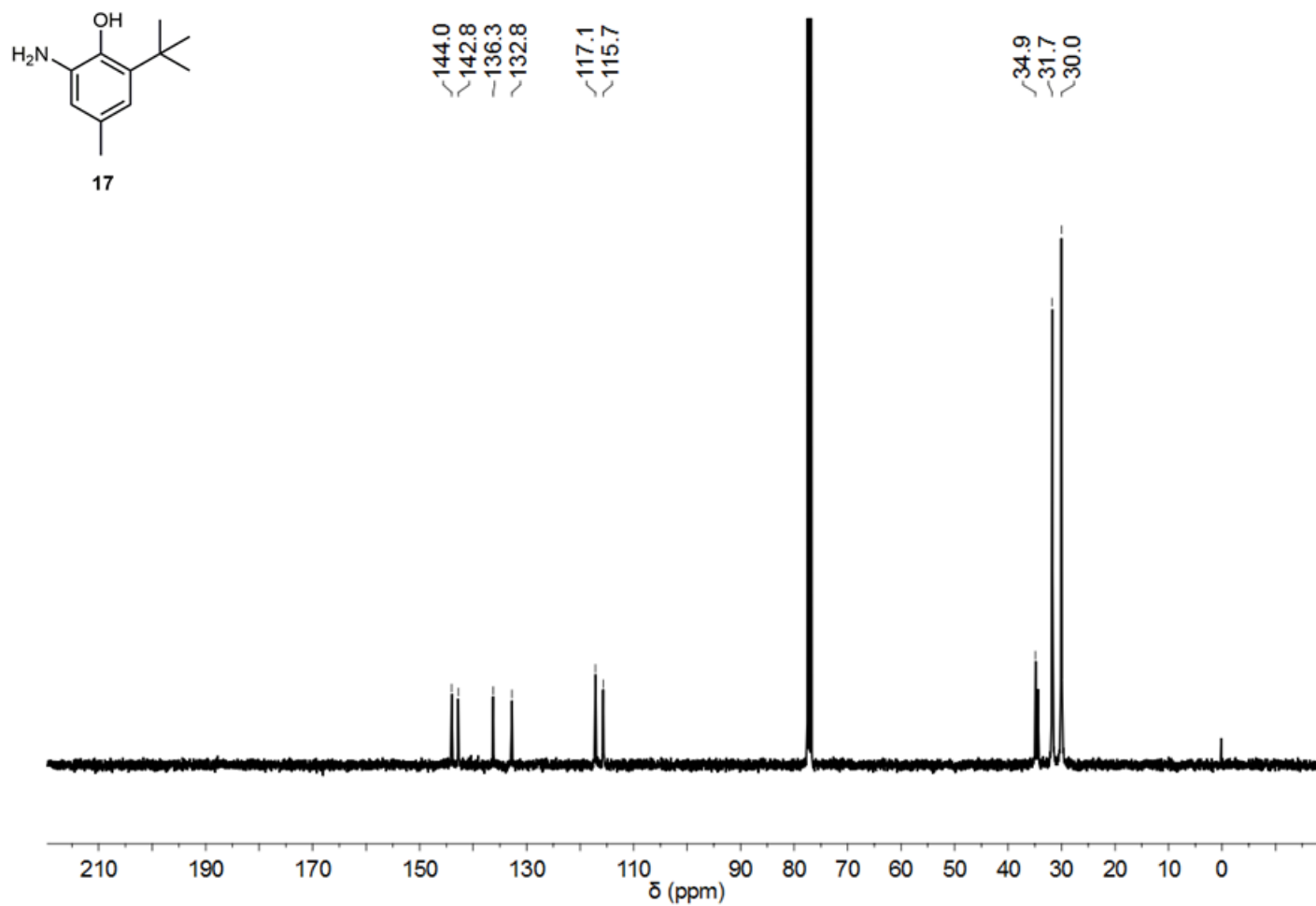


Abbildung 188: ^{13}C NMR Spektrum von 2-Amino-6-(*t*-butyl)-4-methylphenol (**17**) in CDCl_3 .

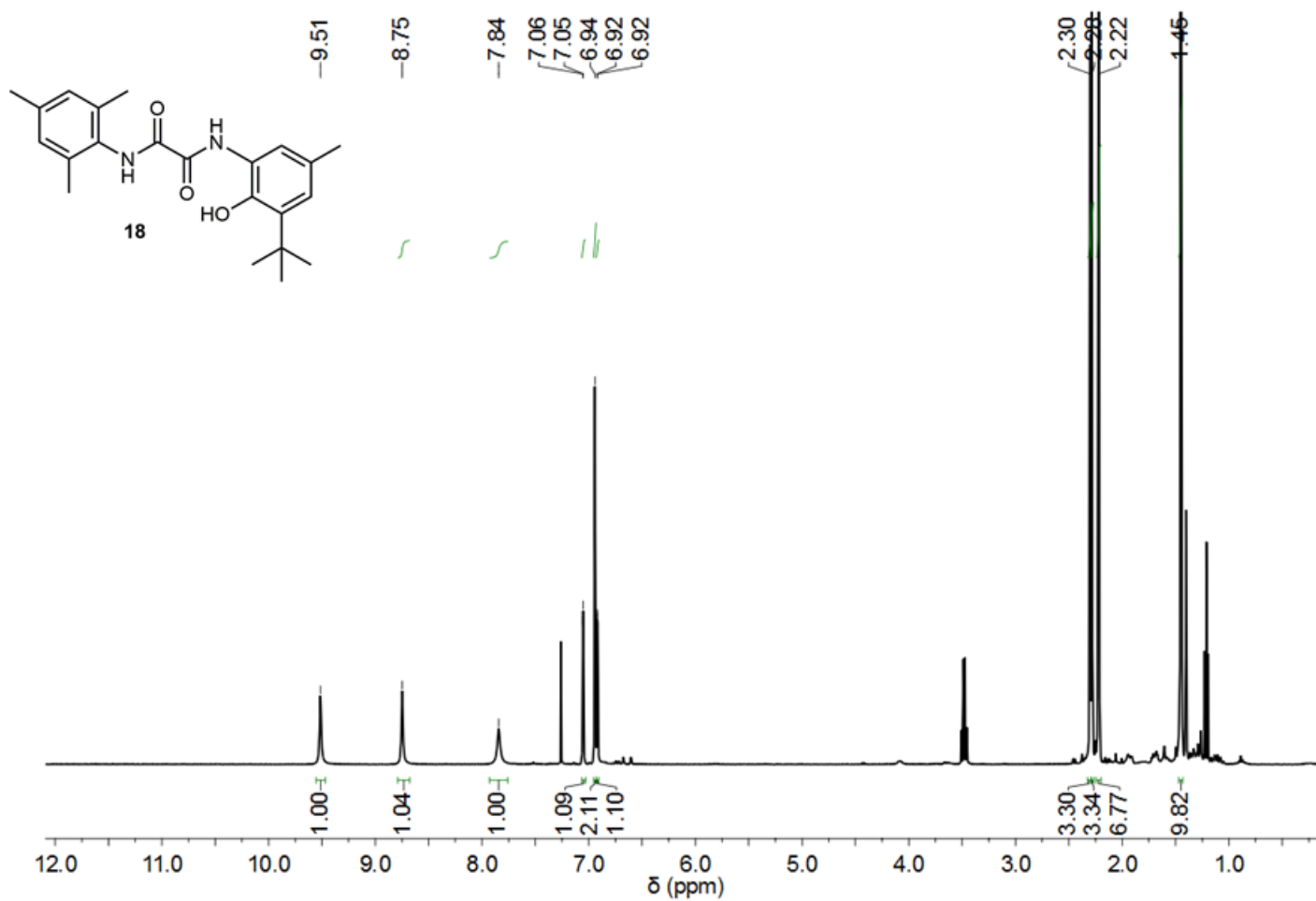


Abbildung 189: ¹H NMR Spektrum von *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(3-(¹-butyl)-2-hydroxy-5-methylphenyl)-oxaldiamid (**18**) in CDCl₃.

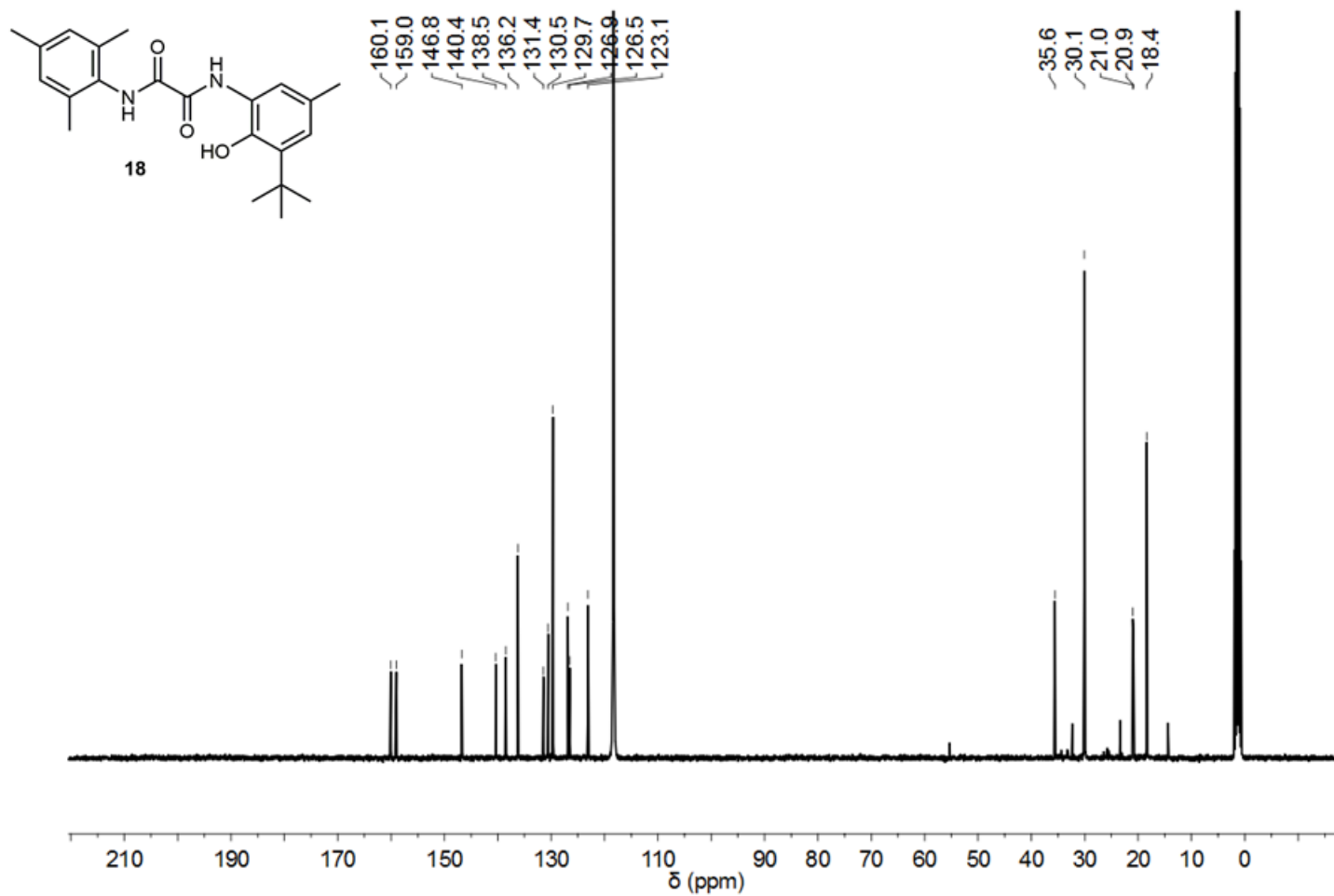


Abbildung 190: ¹³C NMR Spektrum von *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(3-(^tbutyl)-2-hydroxy-5-methylphenyl)-oxaldiamid (**18**) in CD₃CN.

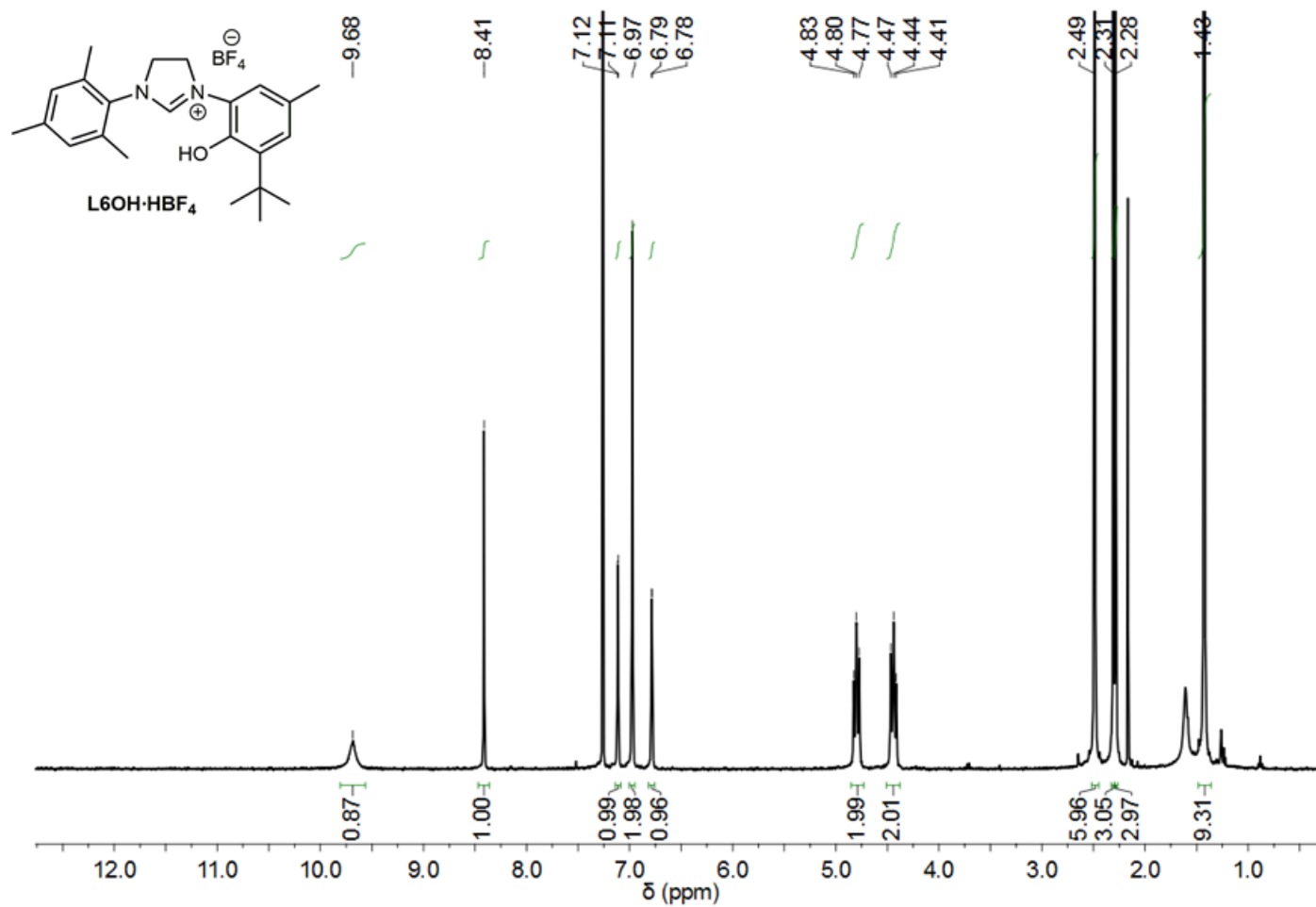


Abbildung 191: ^1H NMR Spektrum des NHC-Liganden $\text{L6OH}\cdot\text{HBF}_4$ in CDCl_3 .

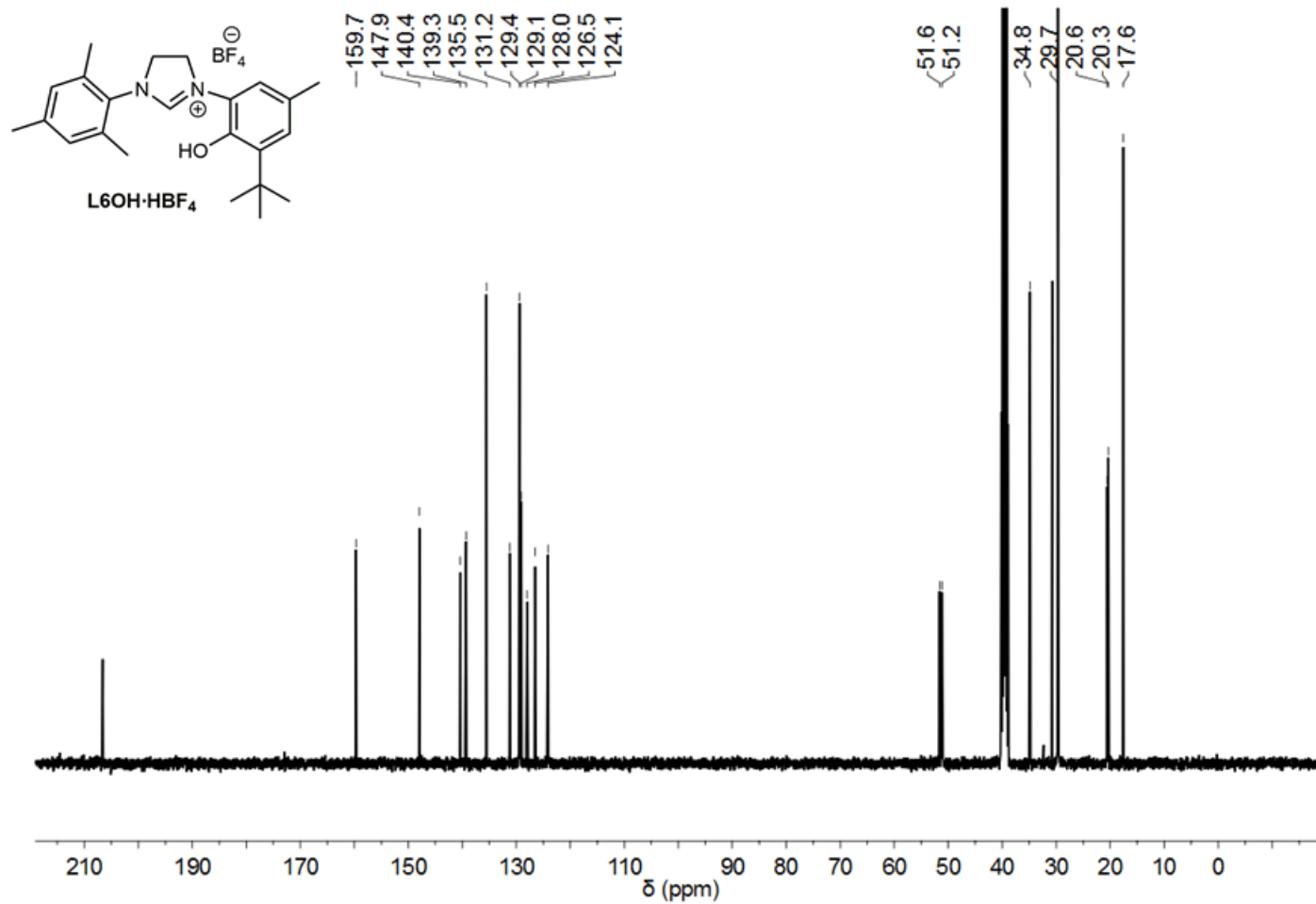


Abbildung 192: ¹³C NMR Spektrum des NHC-Liganden L6OH·HBF₄ in DMSO-*d*₆.

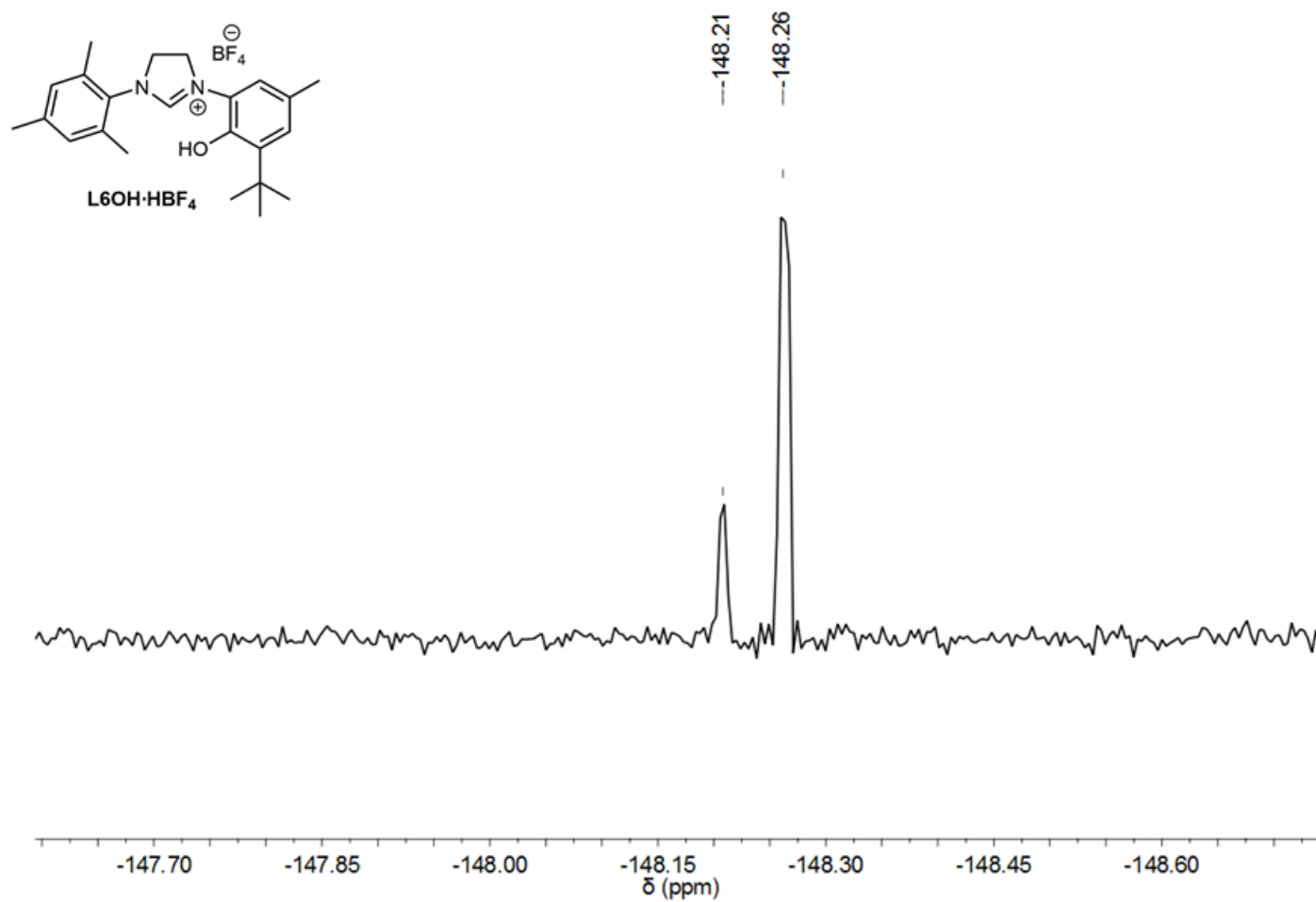


Abbildung 193: ¹⁹F NMR Spektrum des NHC-Liganden **L6OH·HBF₄** in DMSO-*d*₆.

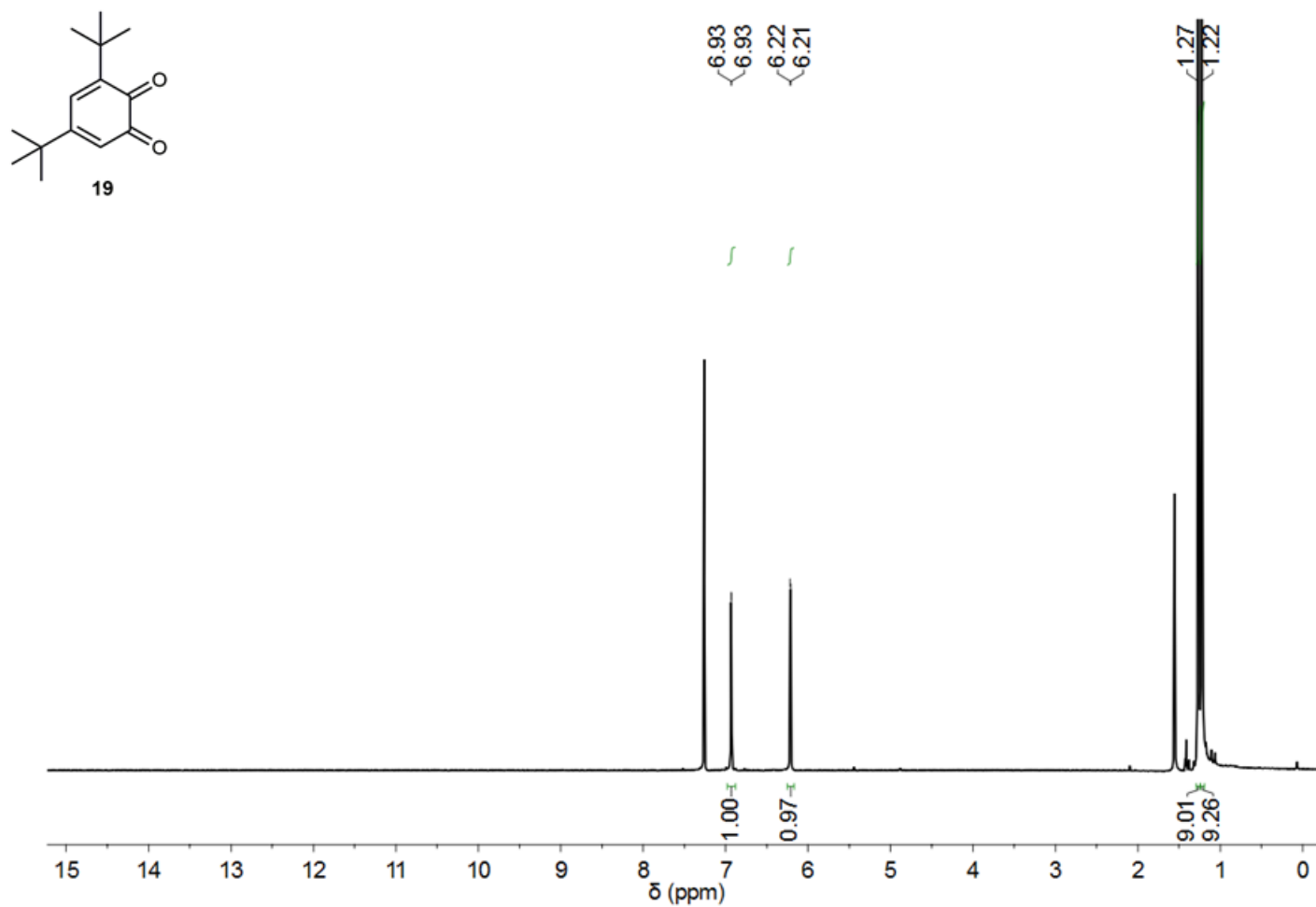


Abbildung 194: ¹H NMR Spektrum von 3,5-Di-^tbutyl-zyklohexa-3,5-dien-1,2-dion (**19**) in CDCl₃.

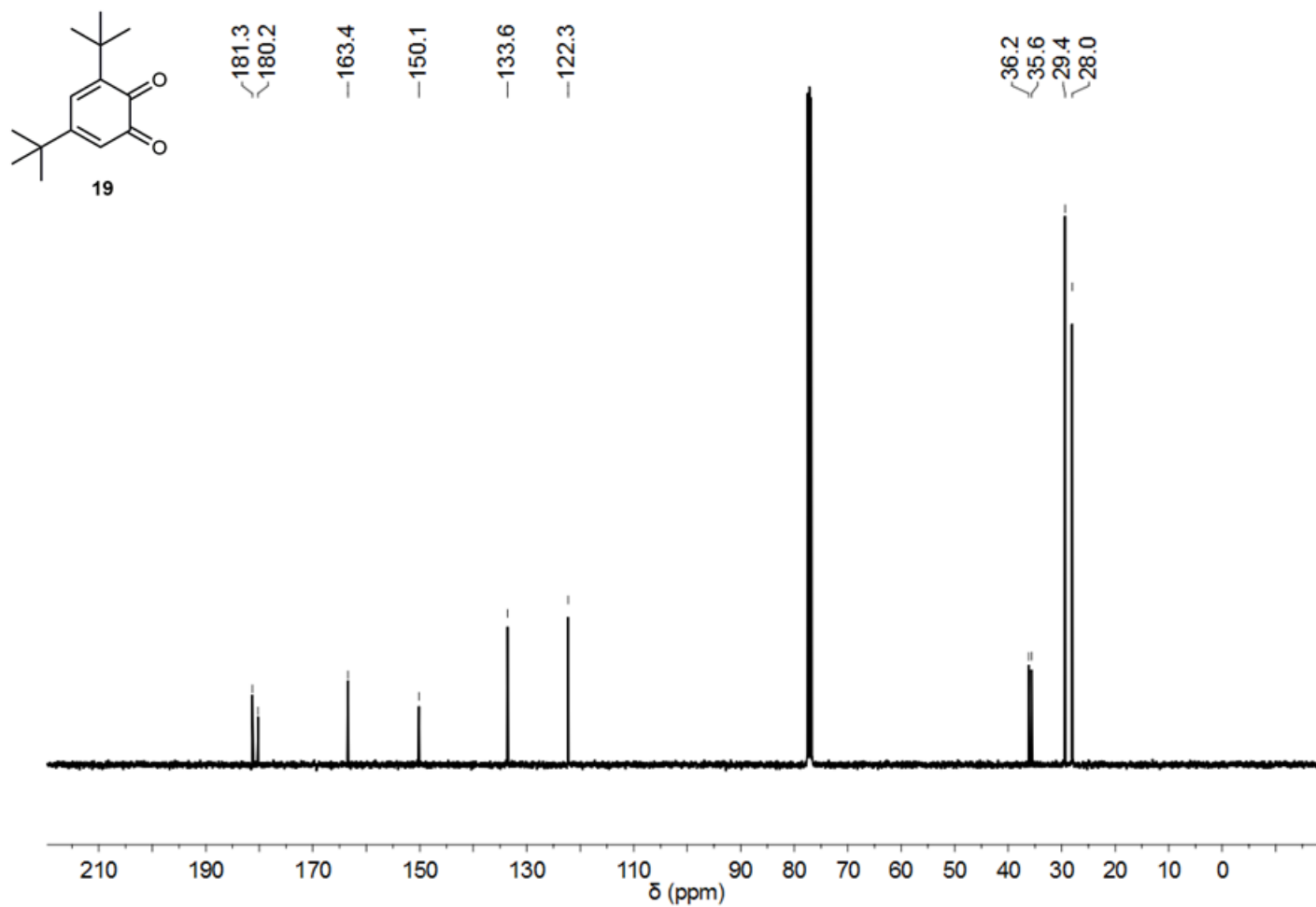


Abbildung 195: ¹³C NMR Spektrum von 3,5-Di-*t*-butyl-zyklohexa-3,5-dien-1,2-dion (19) in CDCl₃.

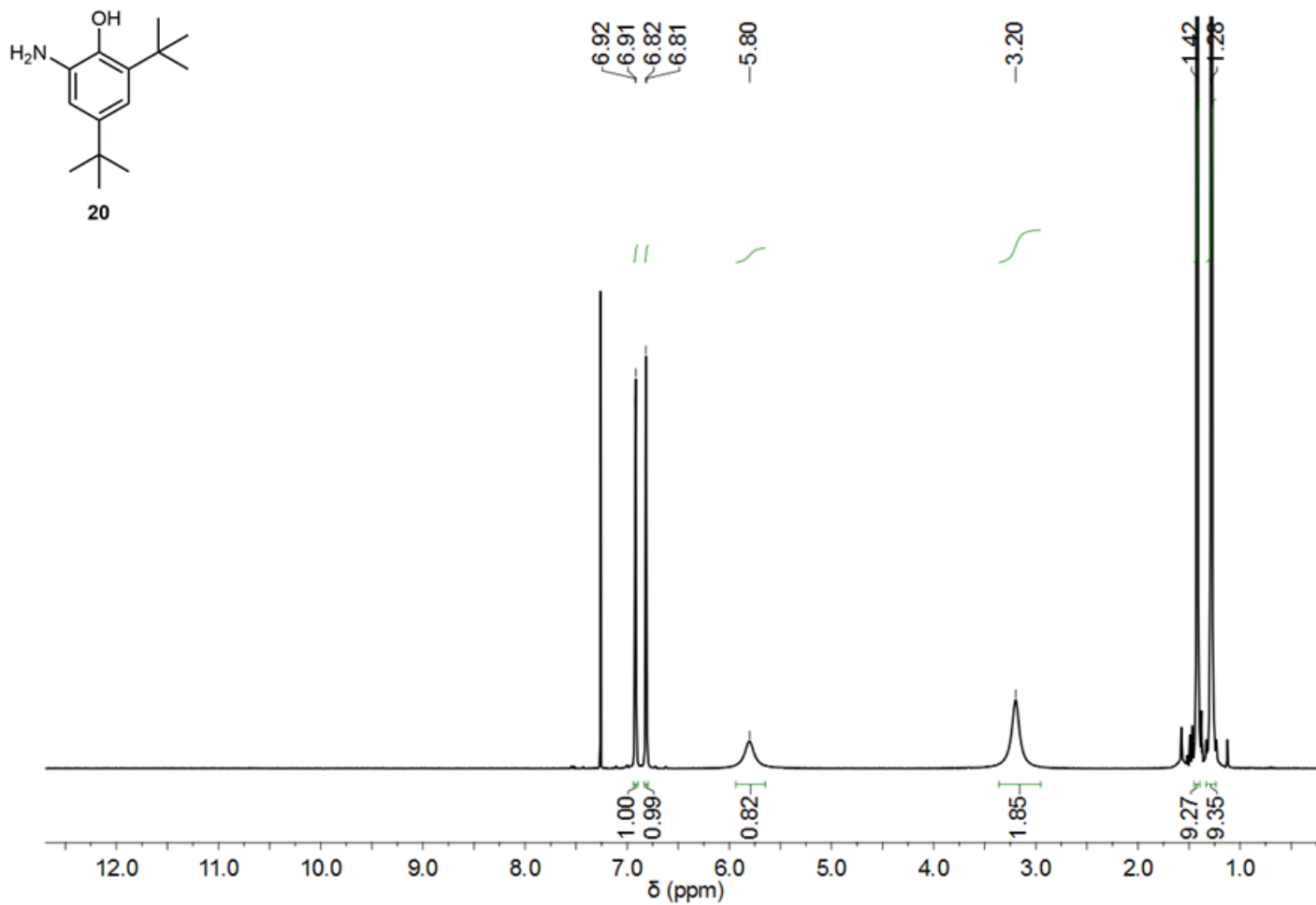


Abbildung 196: ^1H NMR Spektrum von 2-Amino-4,6-di- t -butylphenol (**20**) in CDCl_3 .

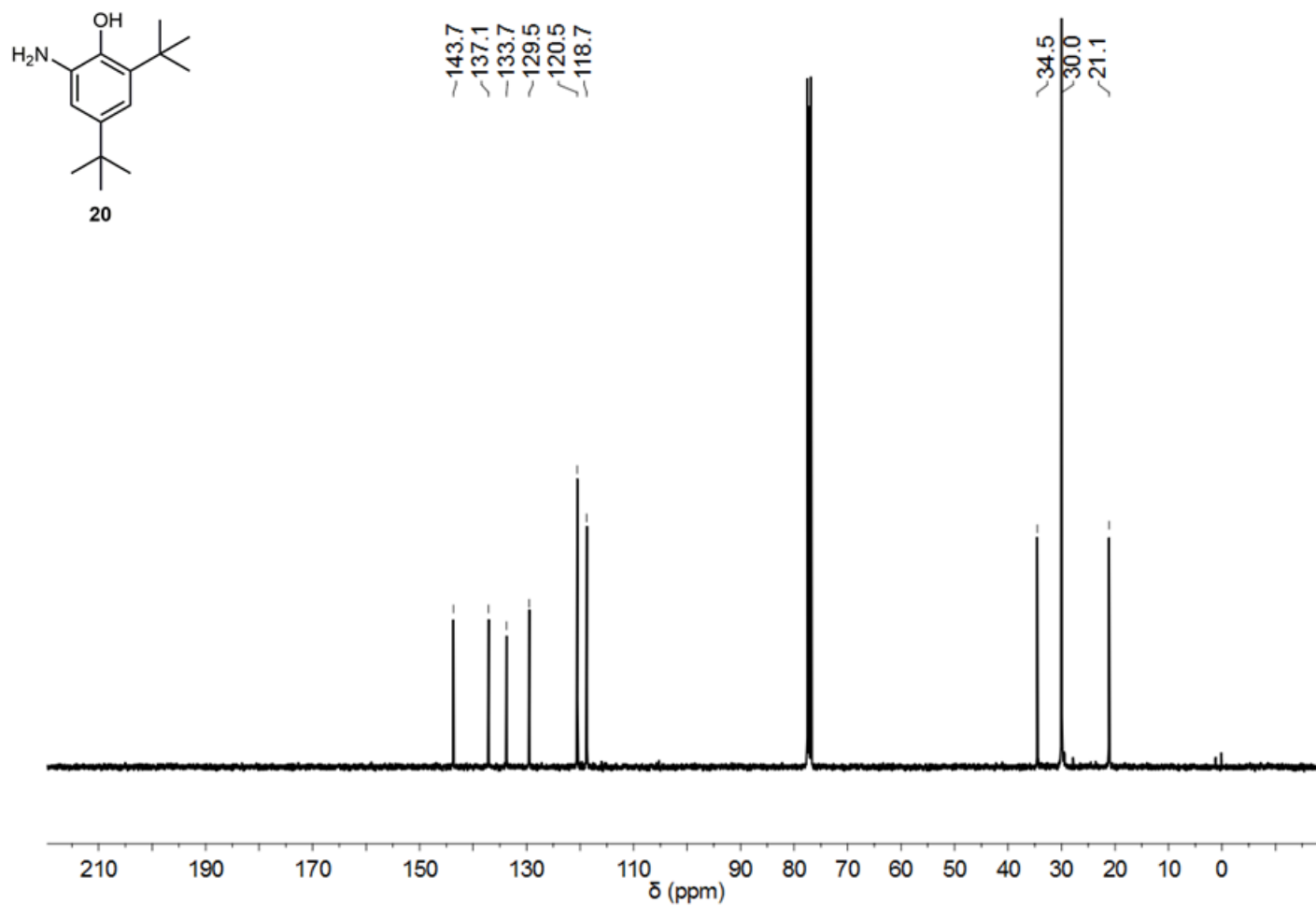


Abbildung 197: ^{13}C NMR Spektrum von 2-Amino-4,6-di- t -butylphenol (**20**) in CDCl_3 .

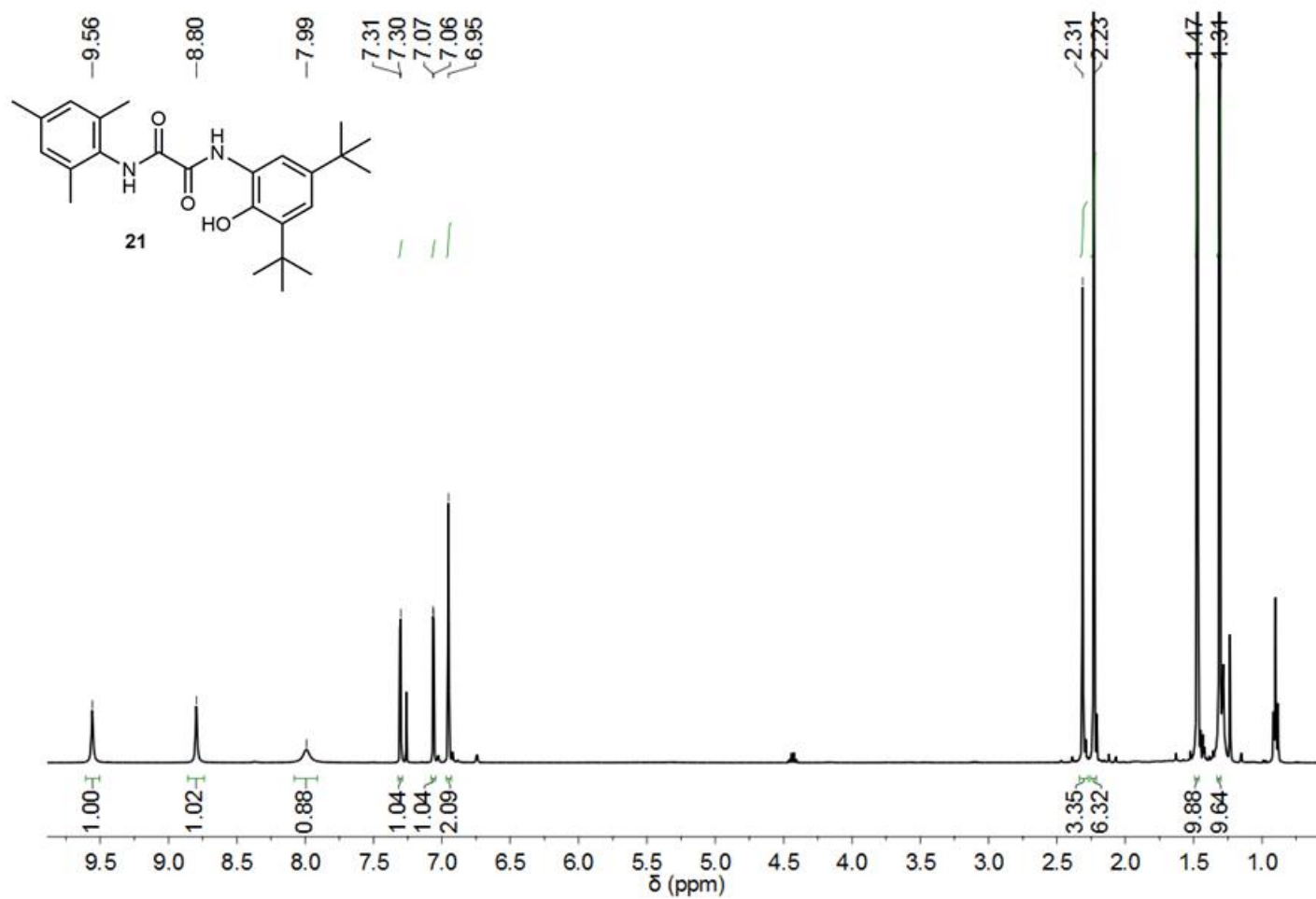


Abbildung 198: ¹H NMR Spektrum von *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (**21**) in CDCl₃.

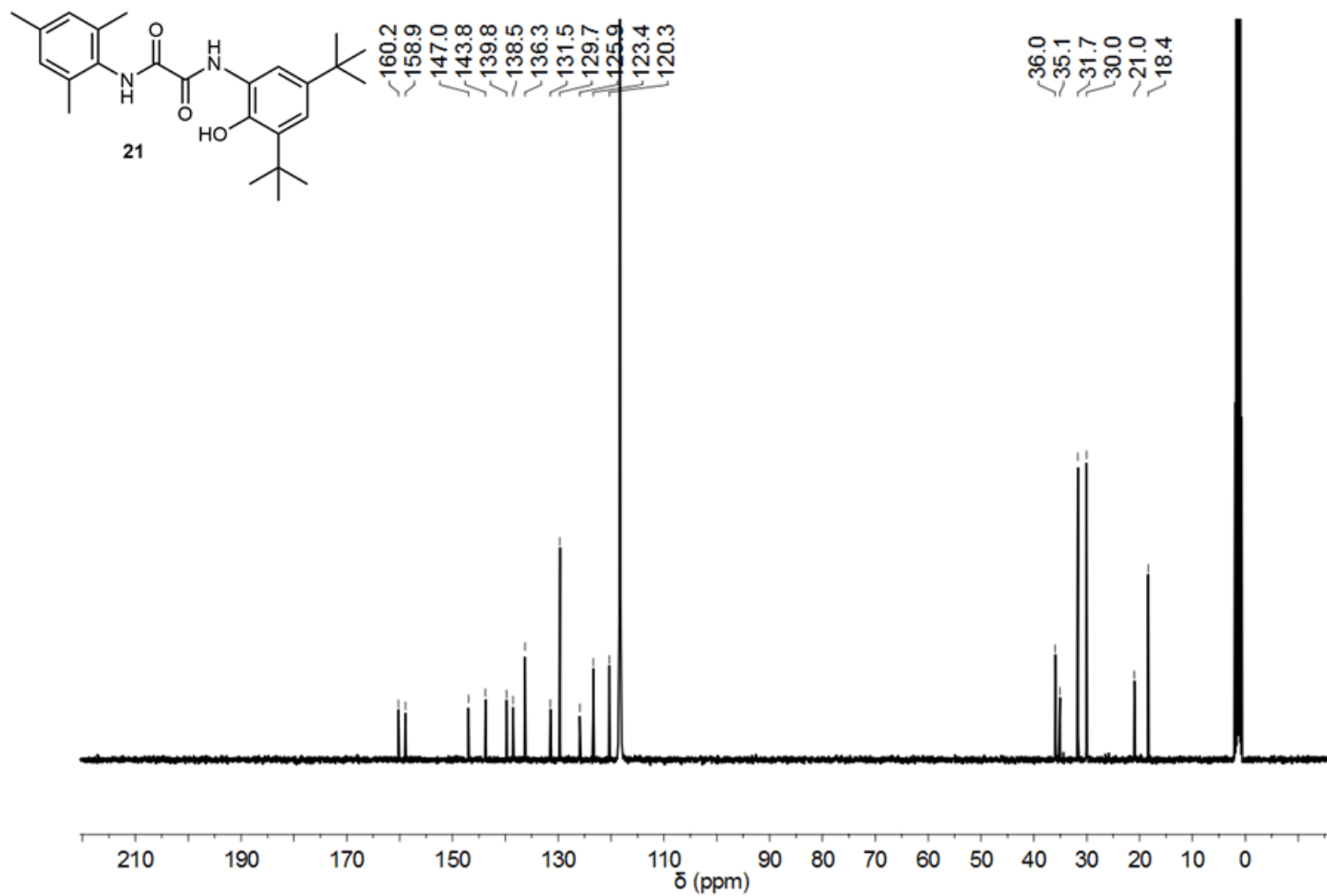


Abbildung 199: ^{13}C NMR Spektrum von *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxyphenyl)-oxaldiamid (**21**) in CD₃CN.

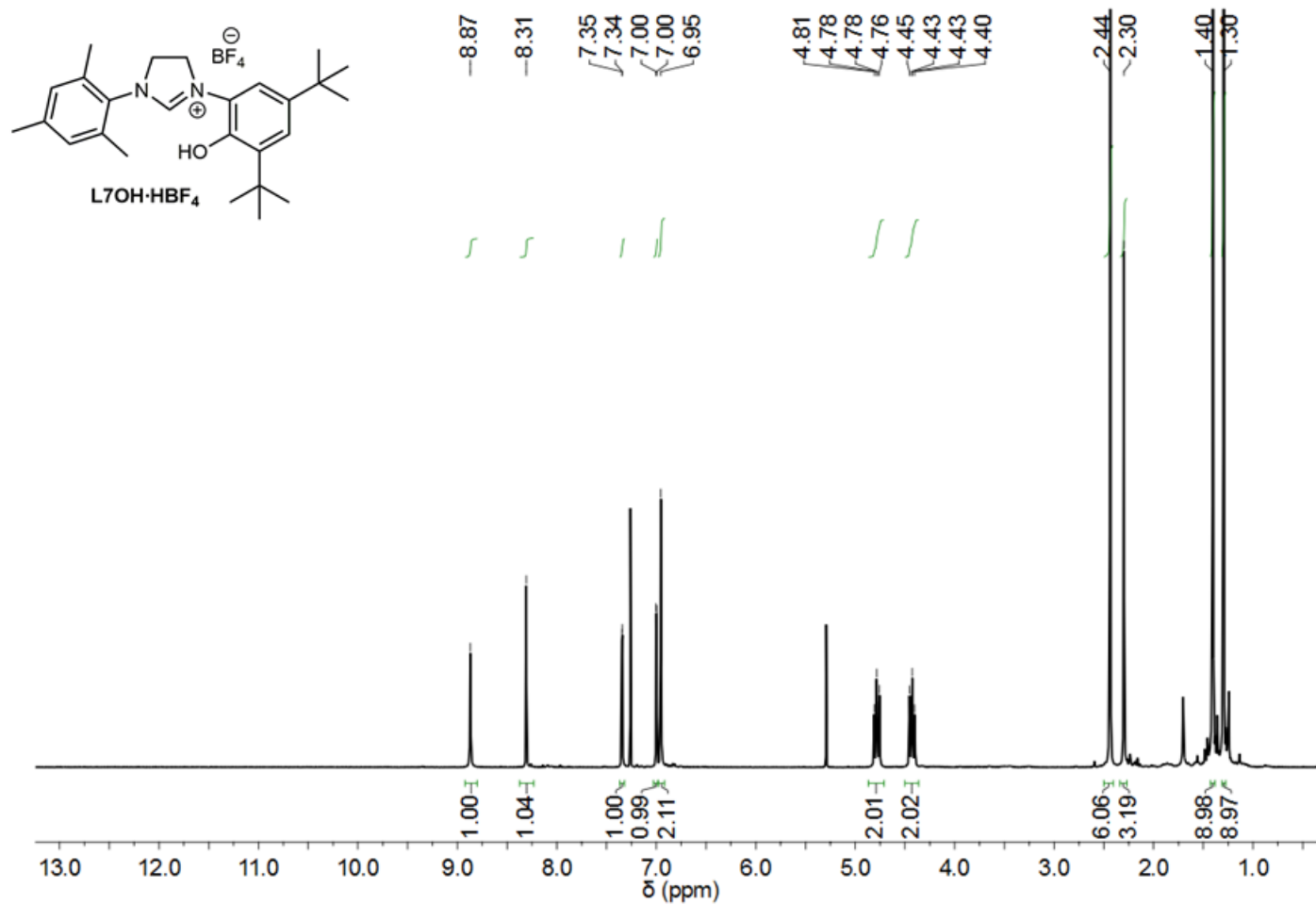


Abbildung 200: ¹H NMR Spektrum des NHC-Liganden **L7OH·HBF₄** in CDCl₃.

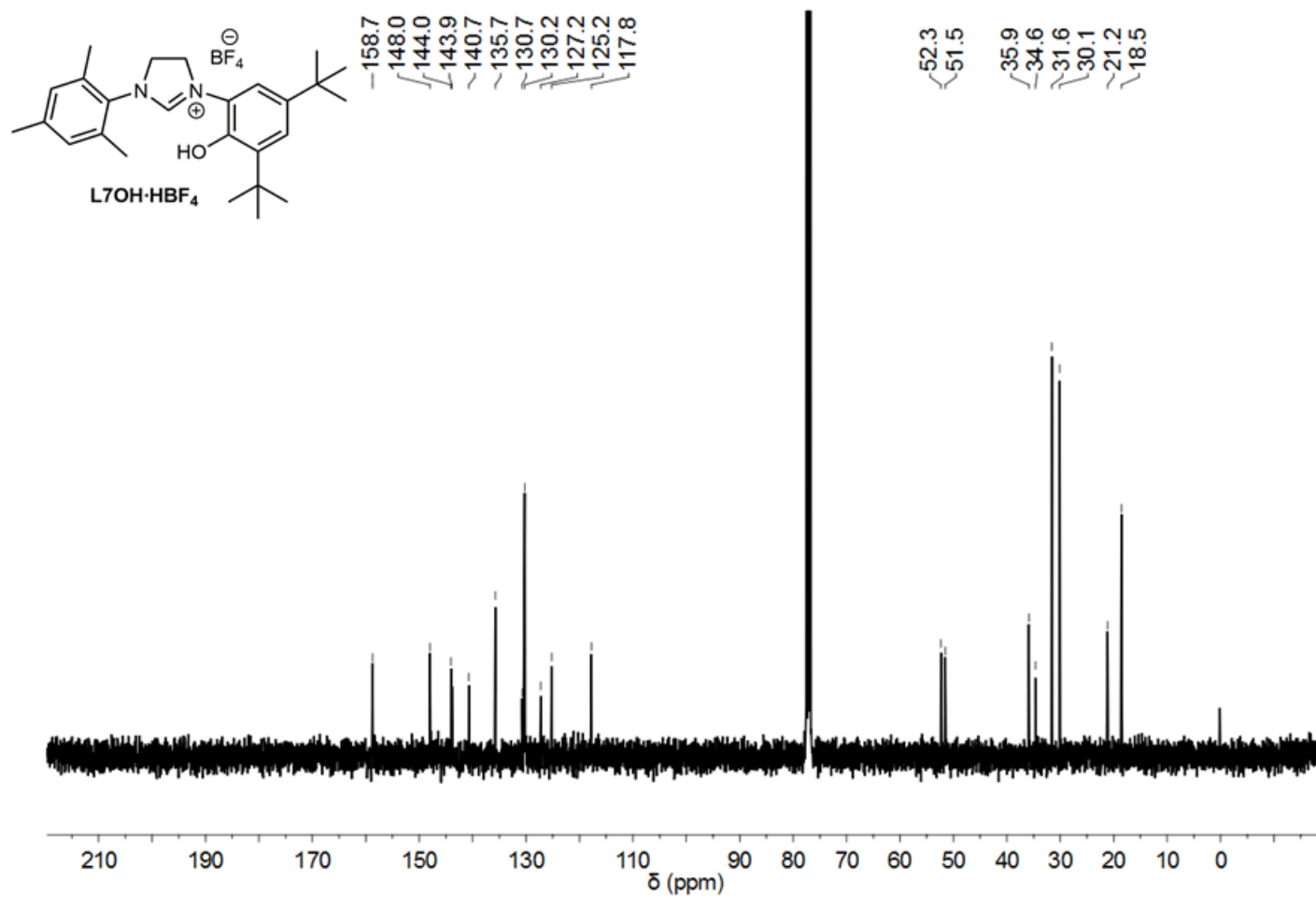


Abbildung 201: ¹³C NMR Spektrum des NHC-Liganden L7OH·HBF₄ in CDCl₃.

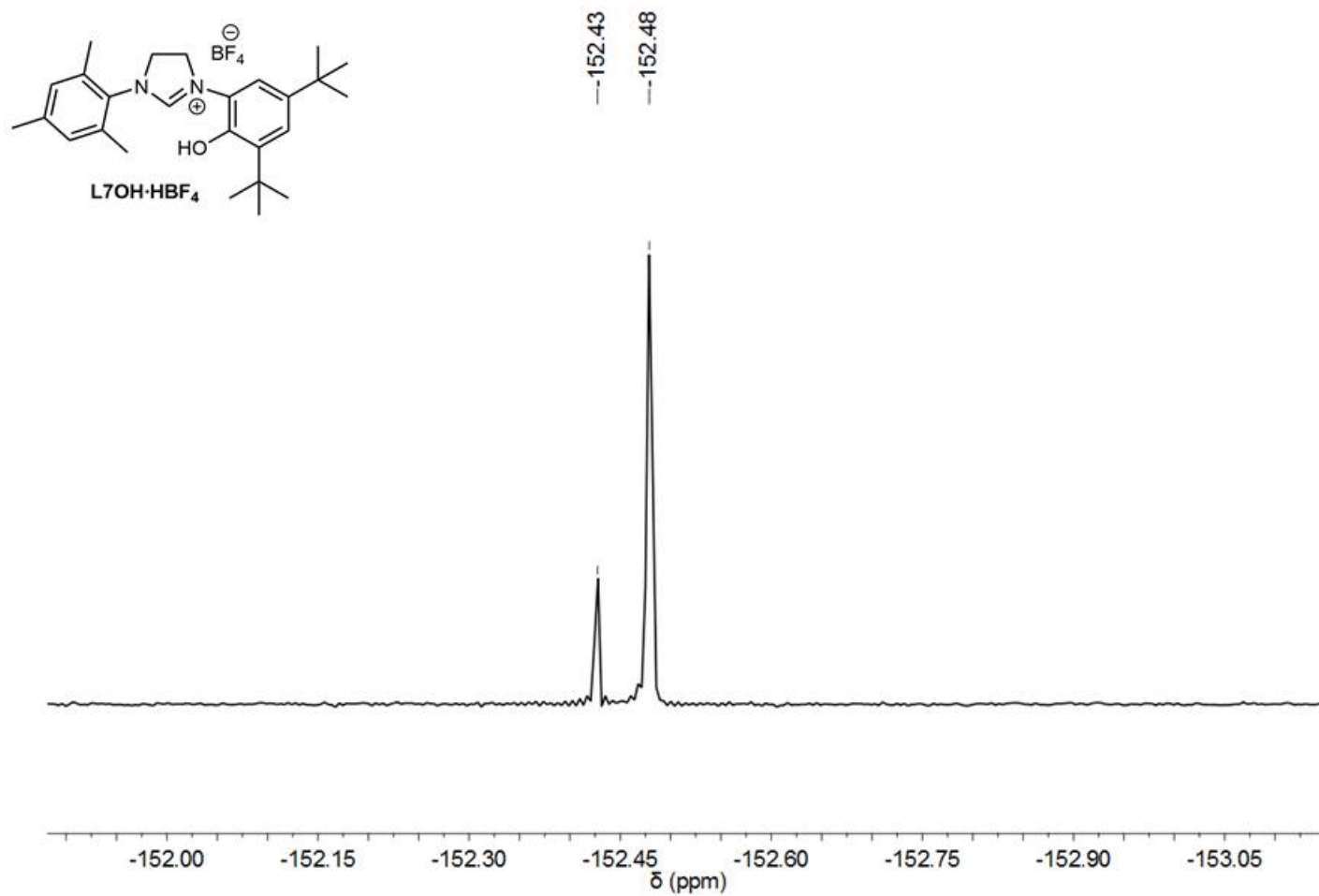


Abbildung 202: ¹⁹F NMR Spektrum des NHC-Liganden **L7OH-HBF₄** in CDCl₃.

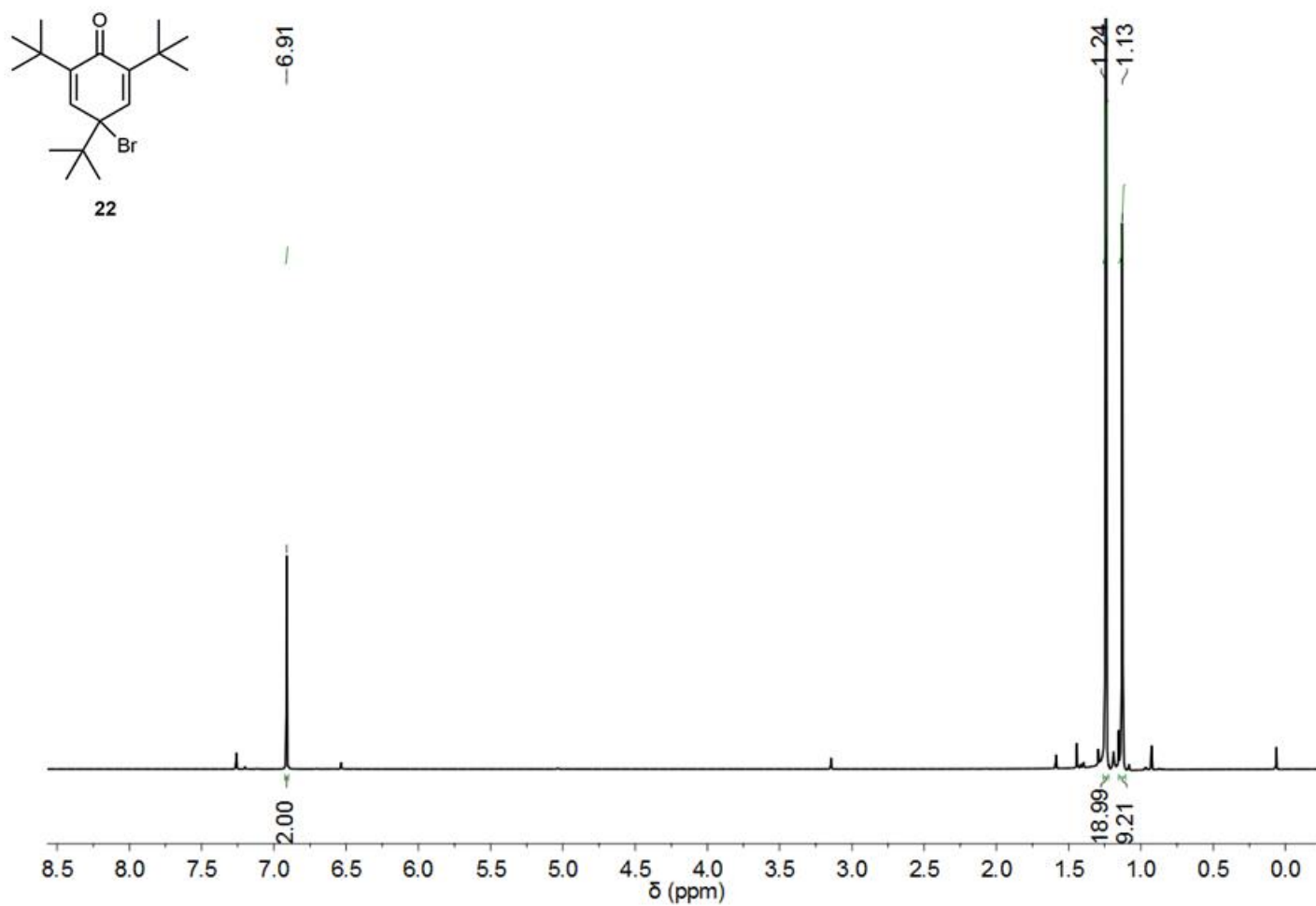


Abbildung 203: ^1H NMR Spektrum von 4-Brom-2,4,6-tri- t -butylzyklohexa-2,5-dien-1-on (**22**) in CDCl_3 .

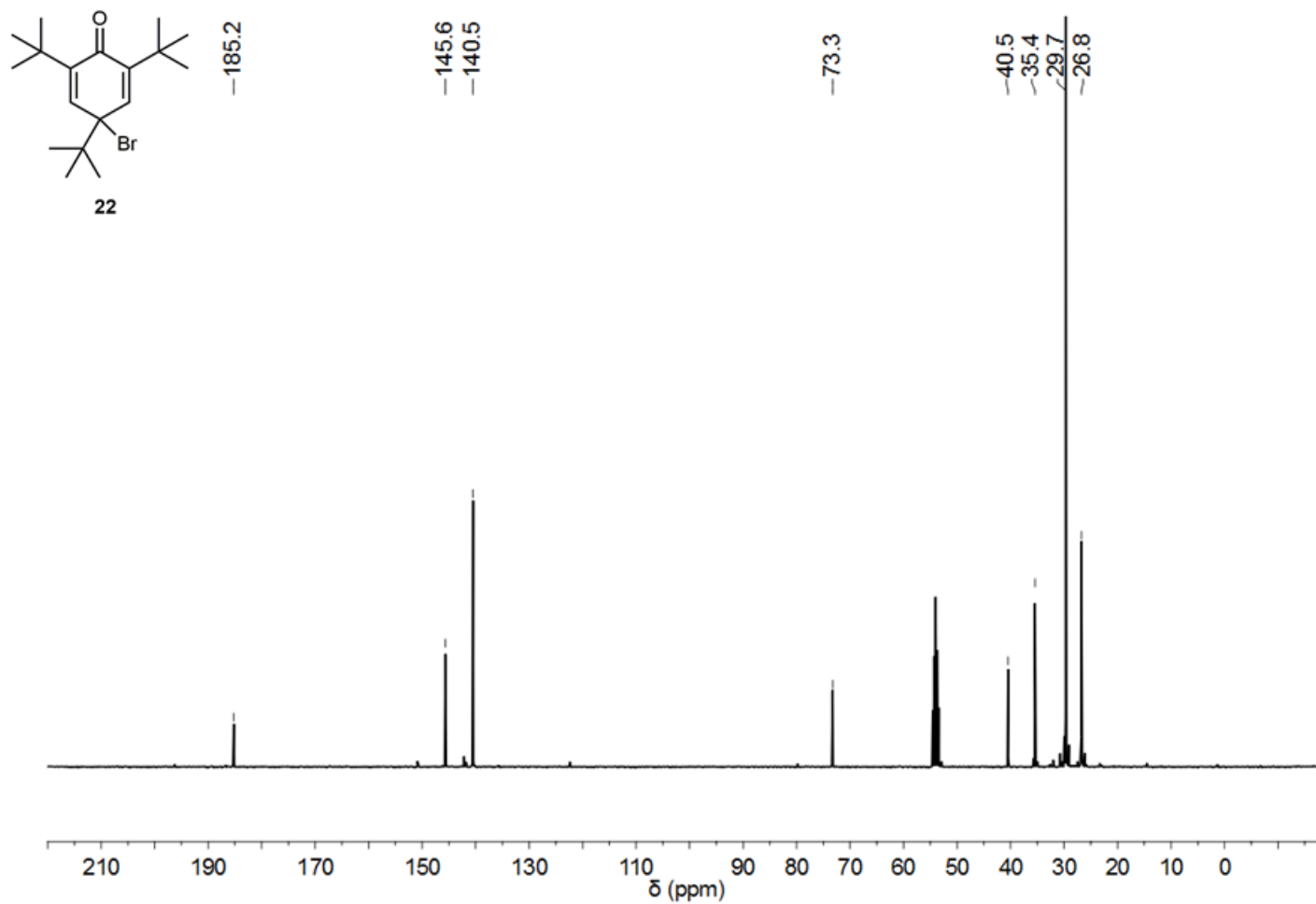


Abbildung 204: ^{13}C NMR Spektrum von 4-Brom-2,4,6-tri- t -butylzyklohexa-2,5-dien-1-on (**22**) in CD_2Cl_2 .

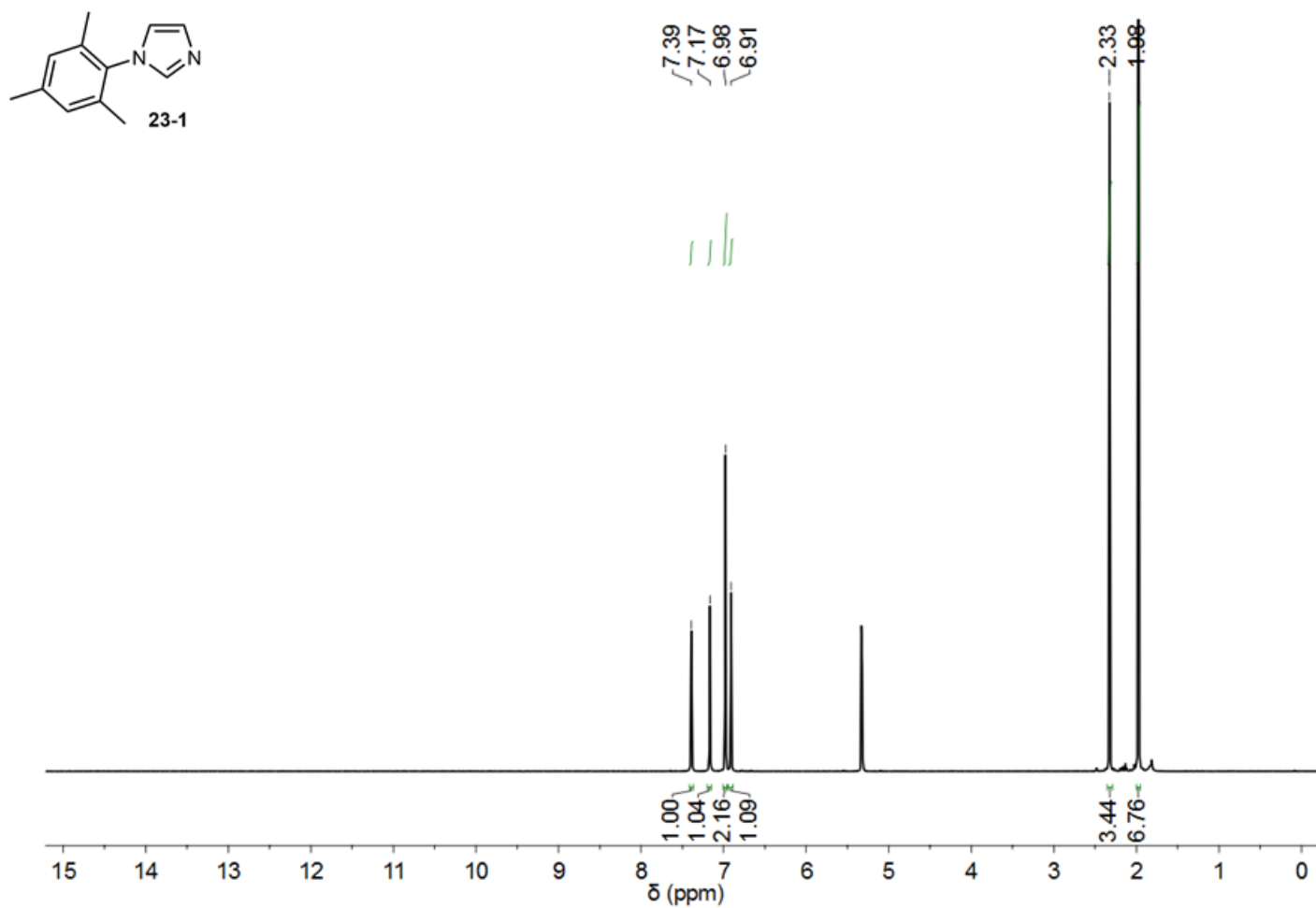


Abbildung 205: ¹H NMR Spektrum von 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1H-imidazol (**23-1**) in CD₂Cl₂.

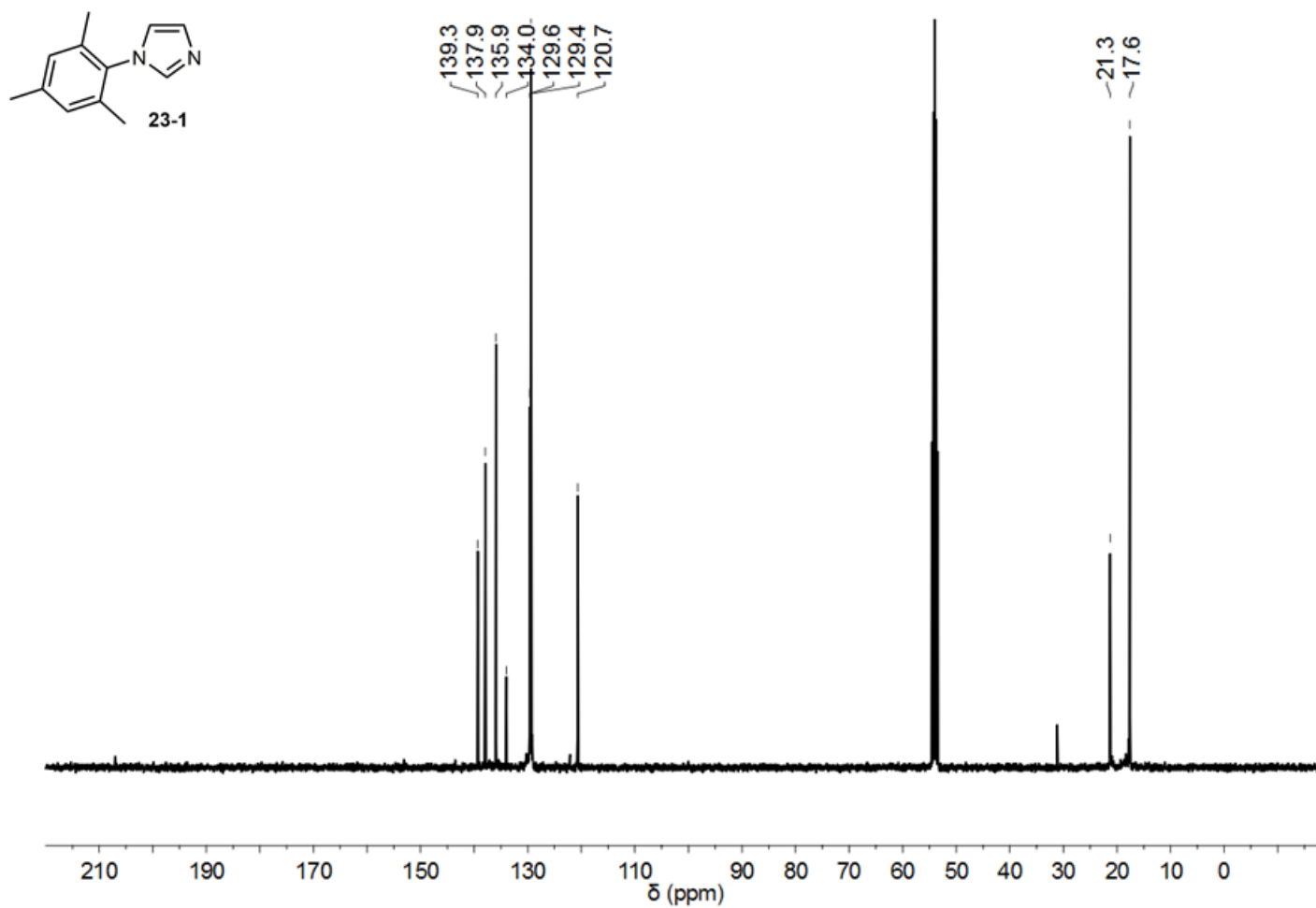


Abbildung 206: ^{13}C NMR Spektrum von 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1H-imidazol (**23-1**) in CD_2Cl_2 .

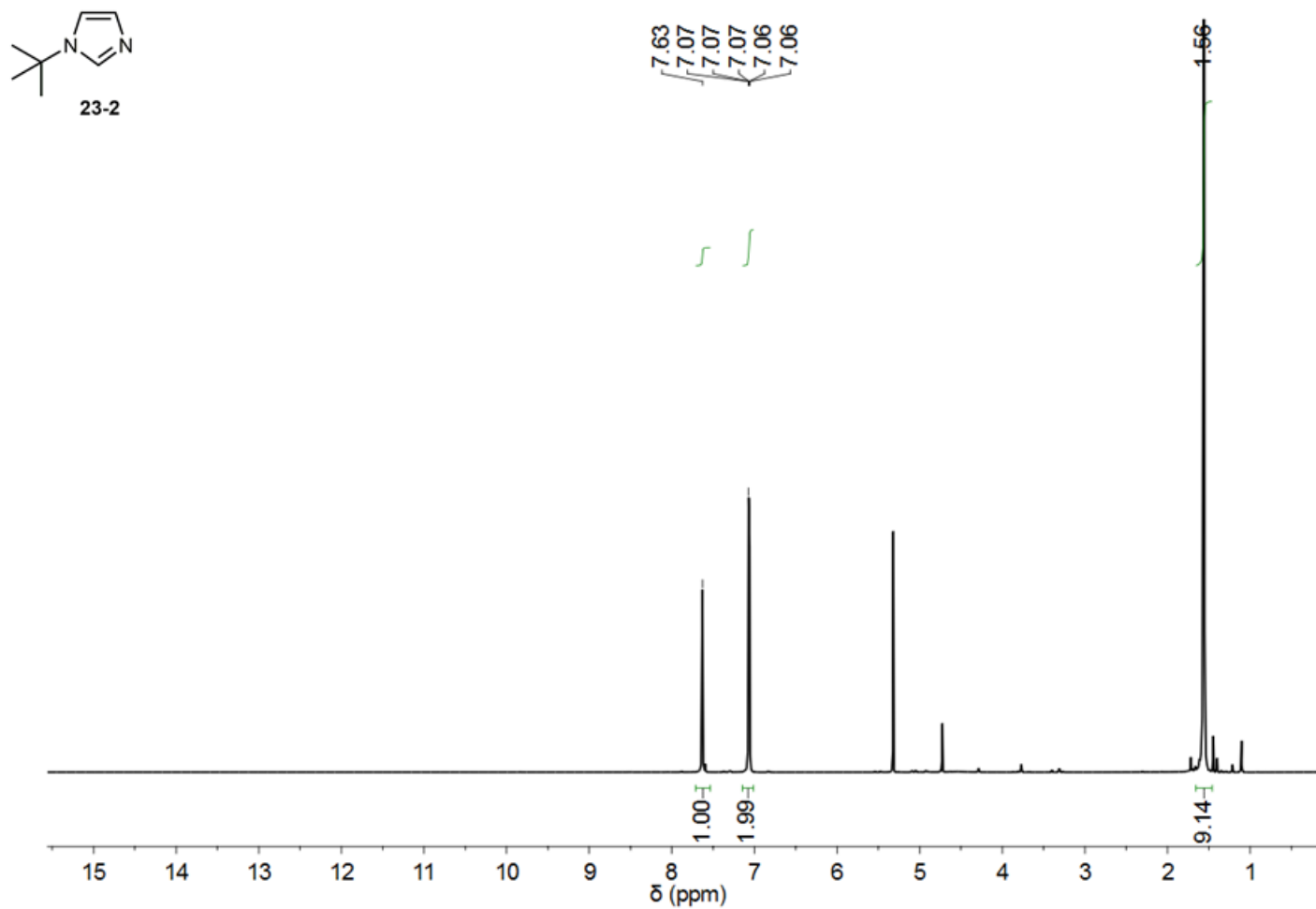


Abbildung 207: ^1H NMR Spektrum von 1-(*tert*-Butyl)-1*H*-imidazol (**23-2**) in CD_2Cl_2 .

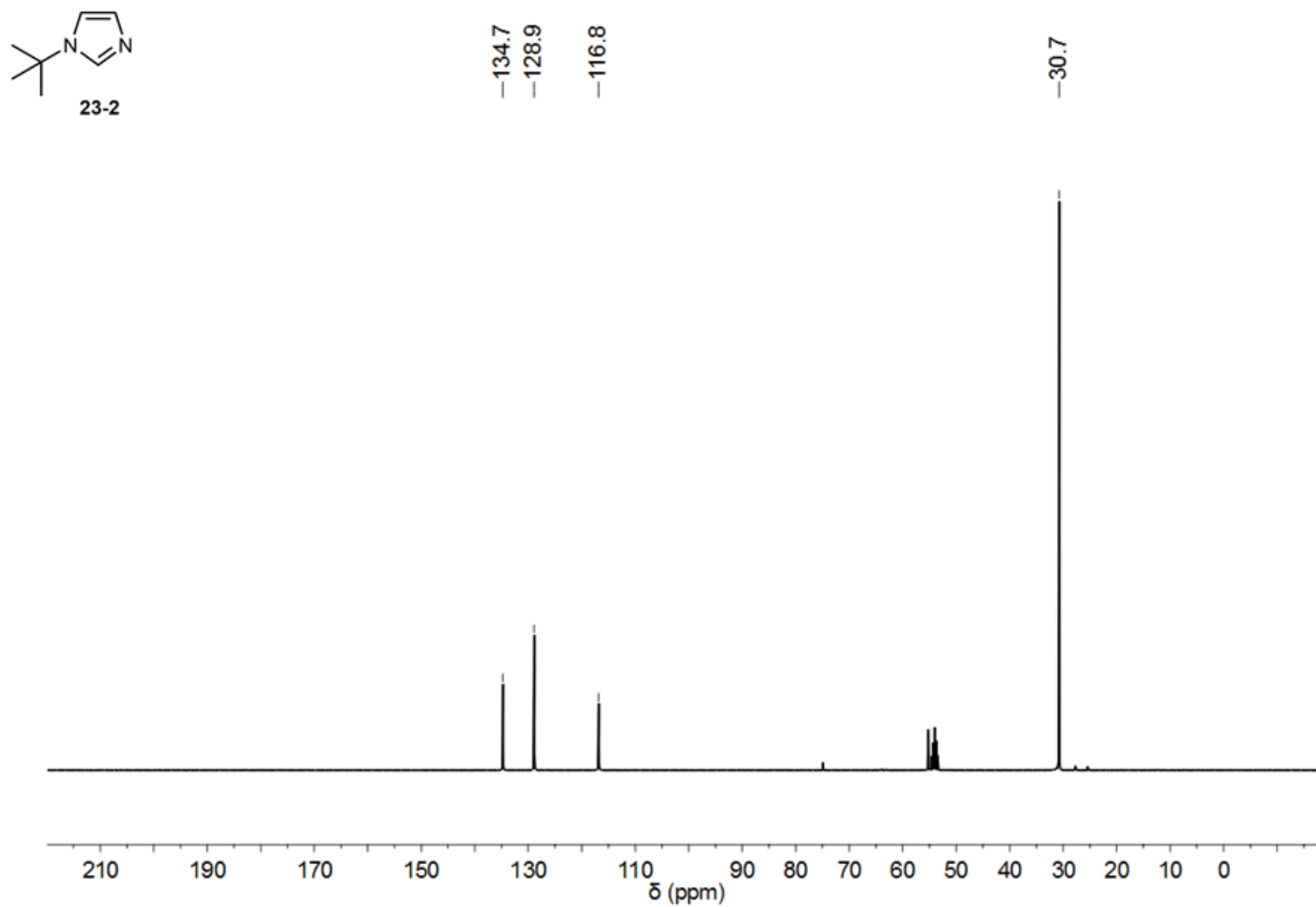


Abbildung 208: ^{13}C NMR Spektrum von 1-(t Butyl)-1H-imidazol (**23-2**) in CD_2Cl_2 .

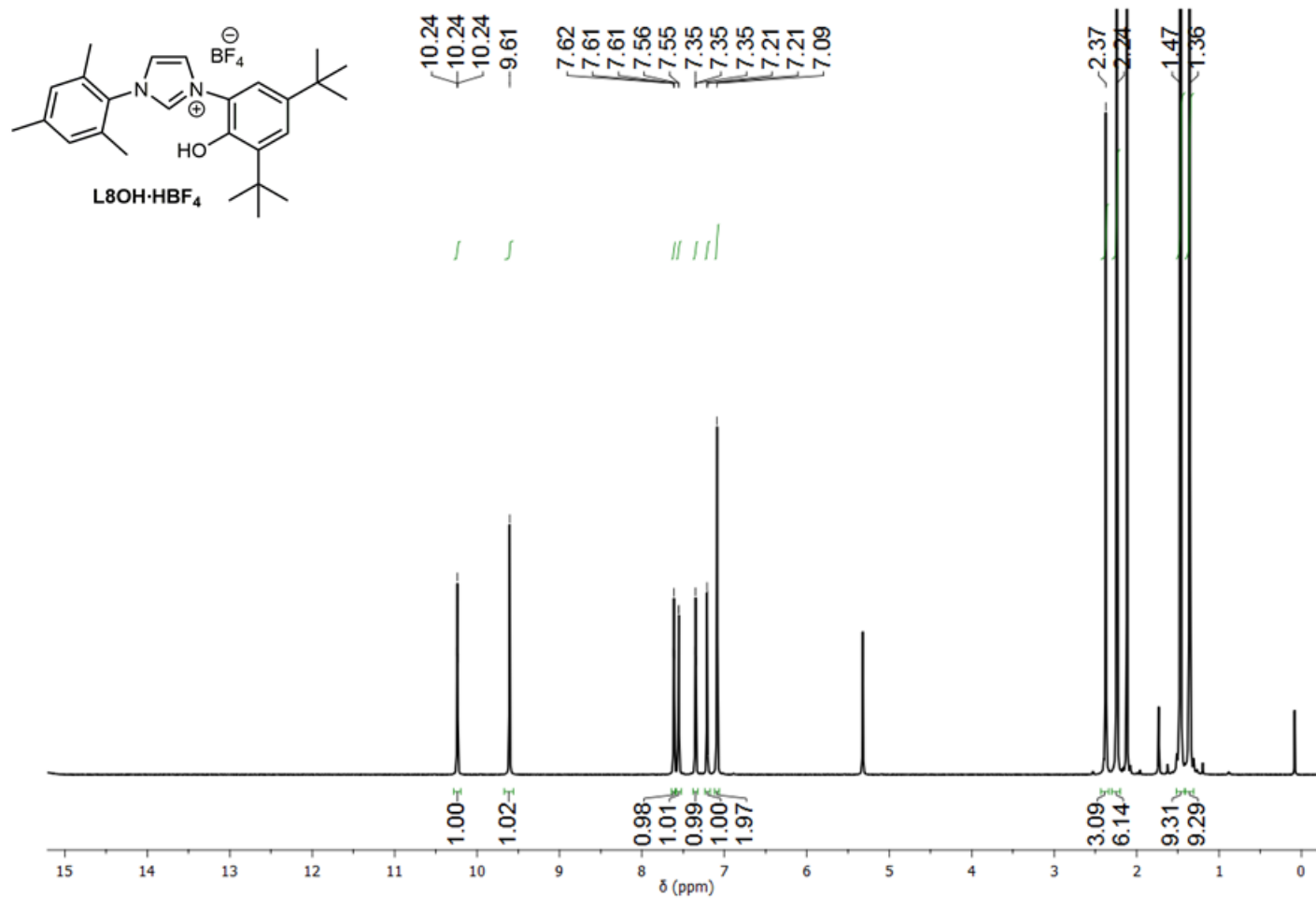


Abbildung 209: ¹H NMR Spektrum des NHC-Liganden **L8OH·HBF₄** in CD₂Cl₂.

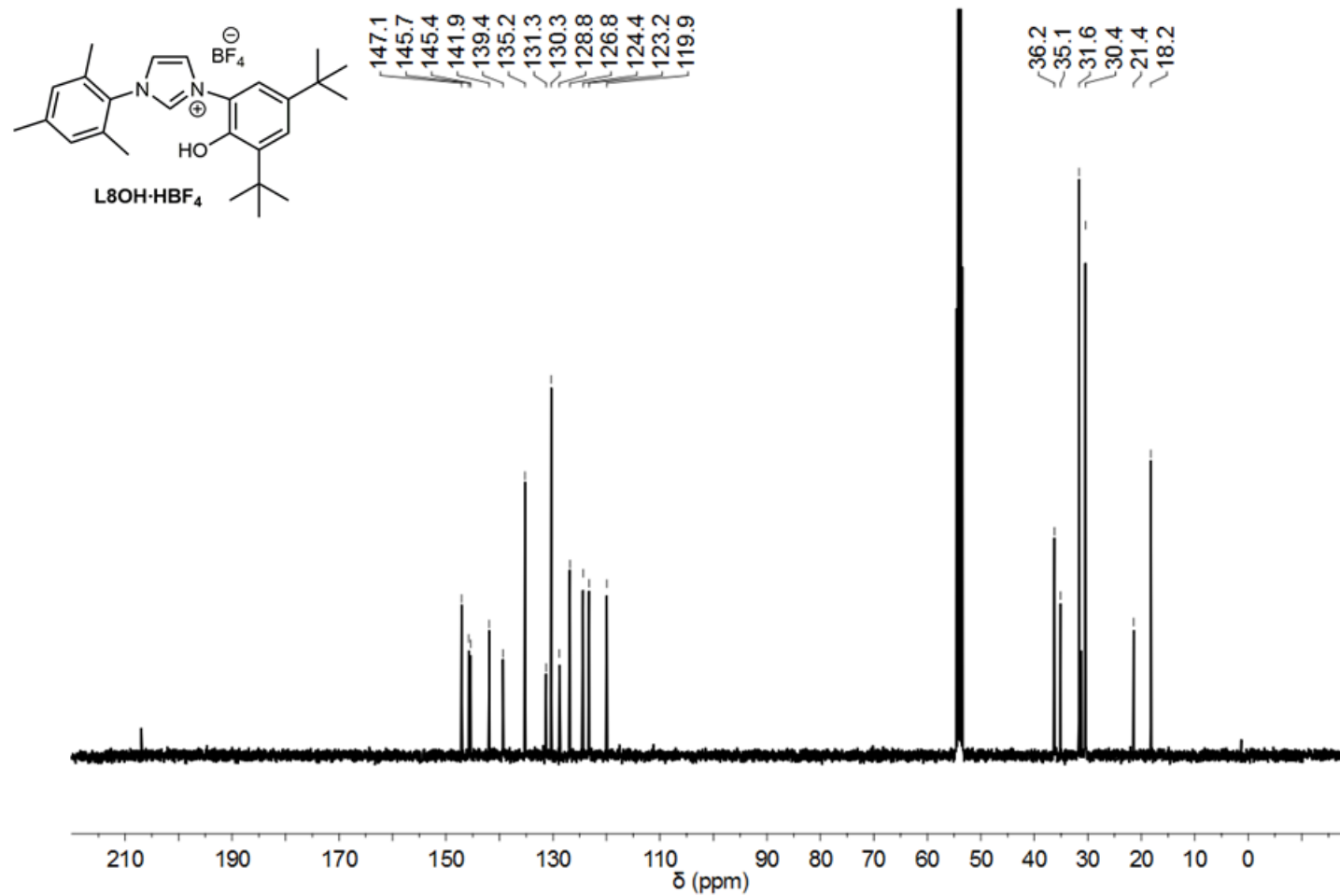


Abbildung 210: ¹³C NMR Spektrum des NHC-Liganden L8OH·HBF₄ in CD₂Cl₂.

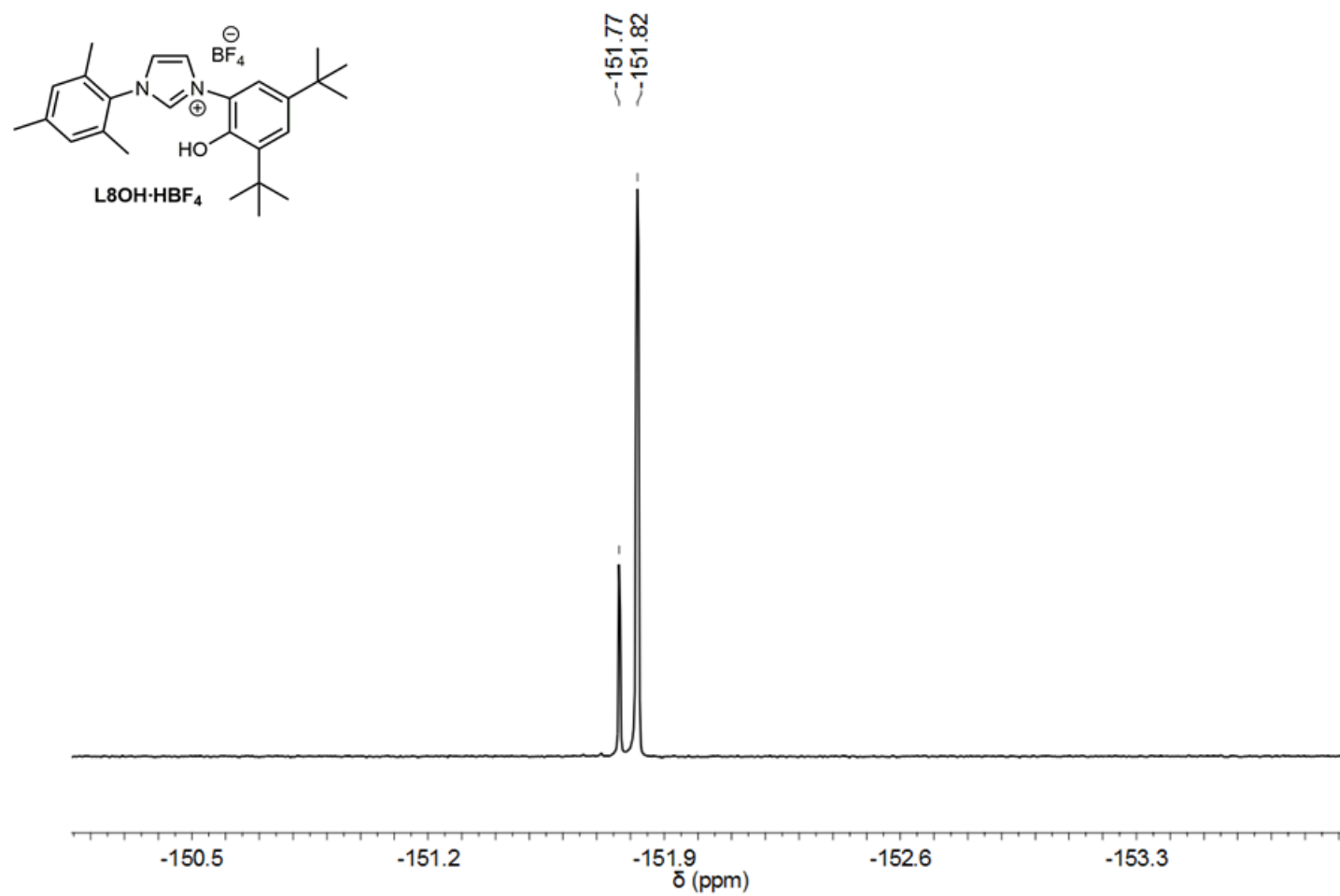


Abbildung 211: ¹⁹F NMR Spektrum des NHC-Liganden **L8OH·HBF₄** in CD₂Cl₂.

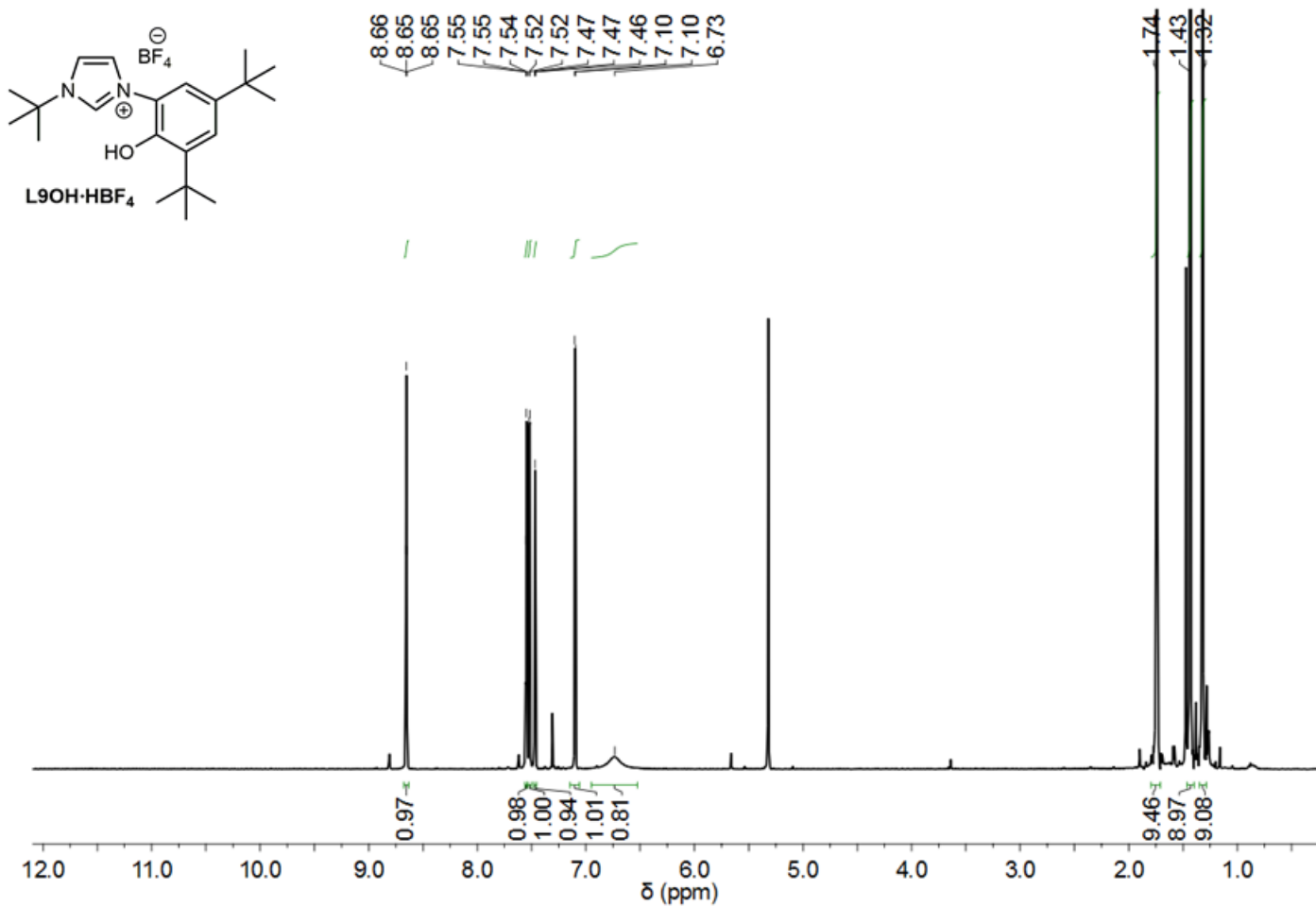


Abbildung 212: ¹H NMR Spektrum des NHC-Liganden L9OH·HBF₄ in CD₂Cl₂.

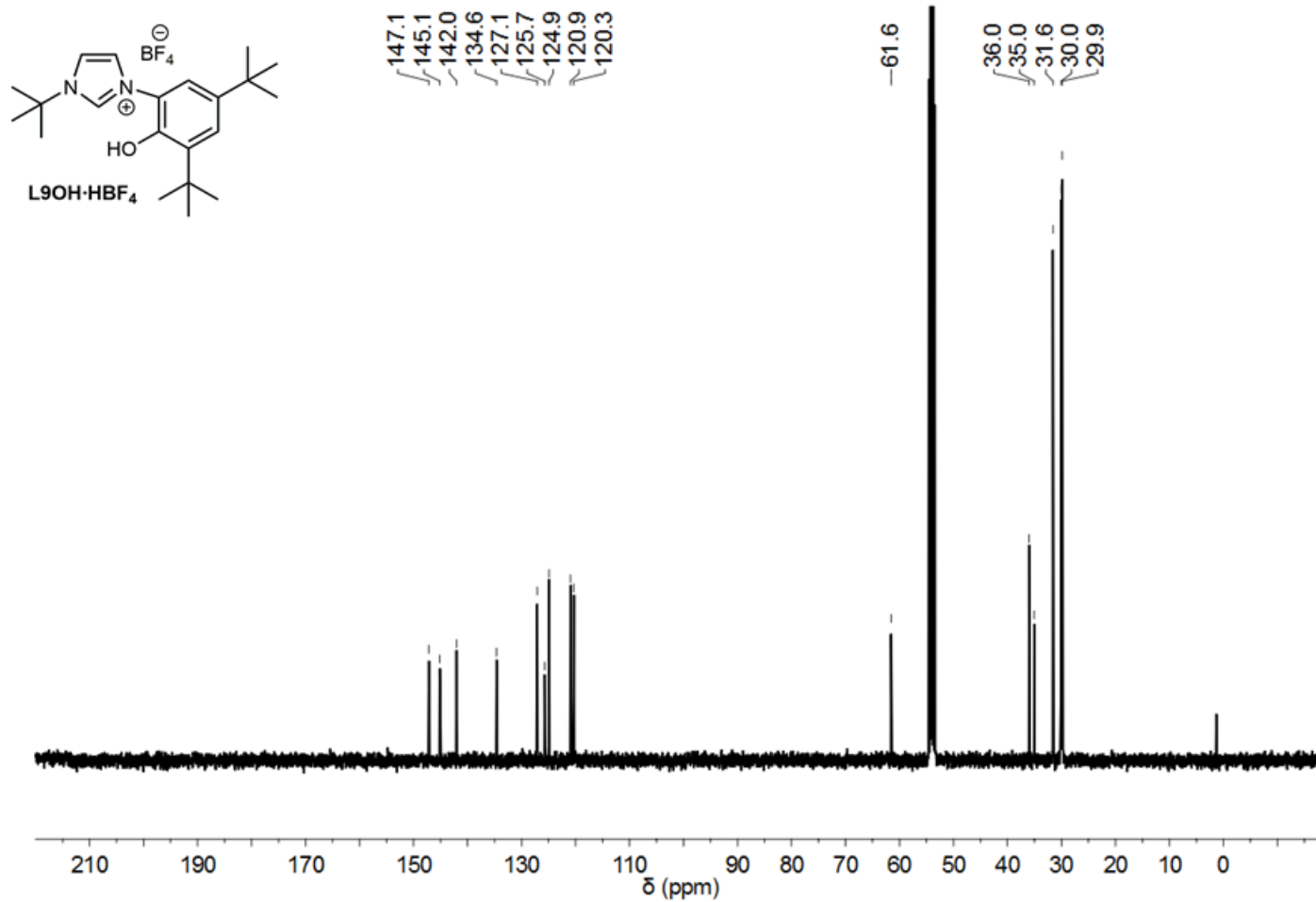


Abbildung 213: ¹³C NMR Spektrum des NHC-Liganden L9OH·HBF₄ in CD₂Cl₂.

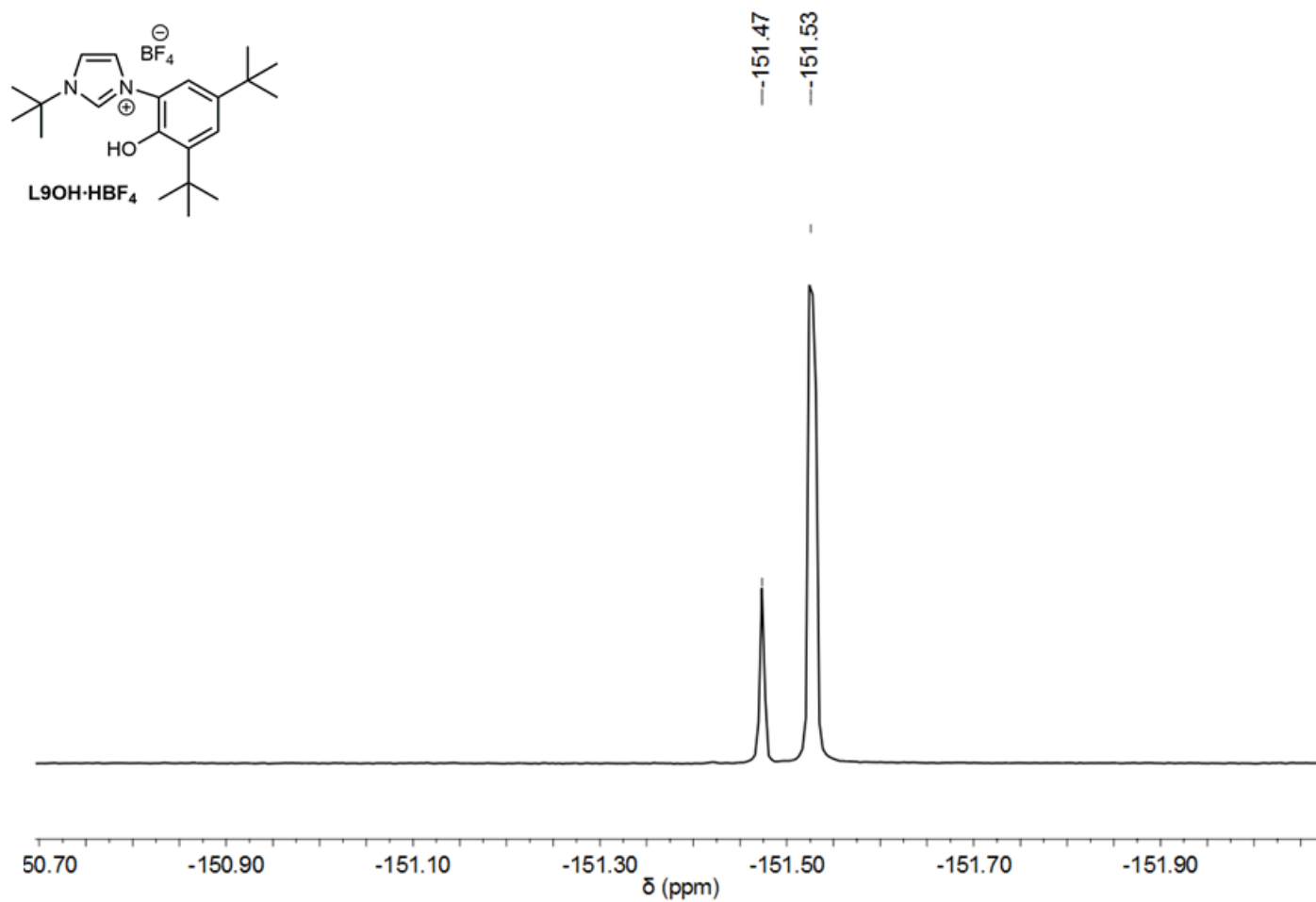


Abbildung 214: ¹⁹F NMR Spektrum des NHC-Liganden L9OH·HBF₄ in CD₂Cl₂.

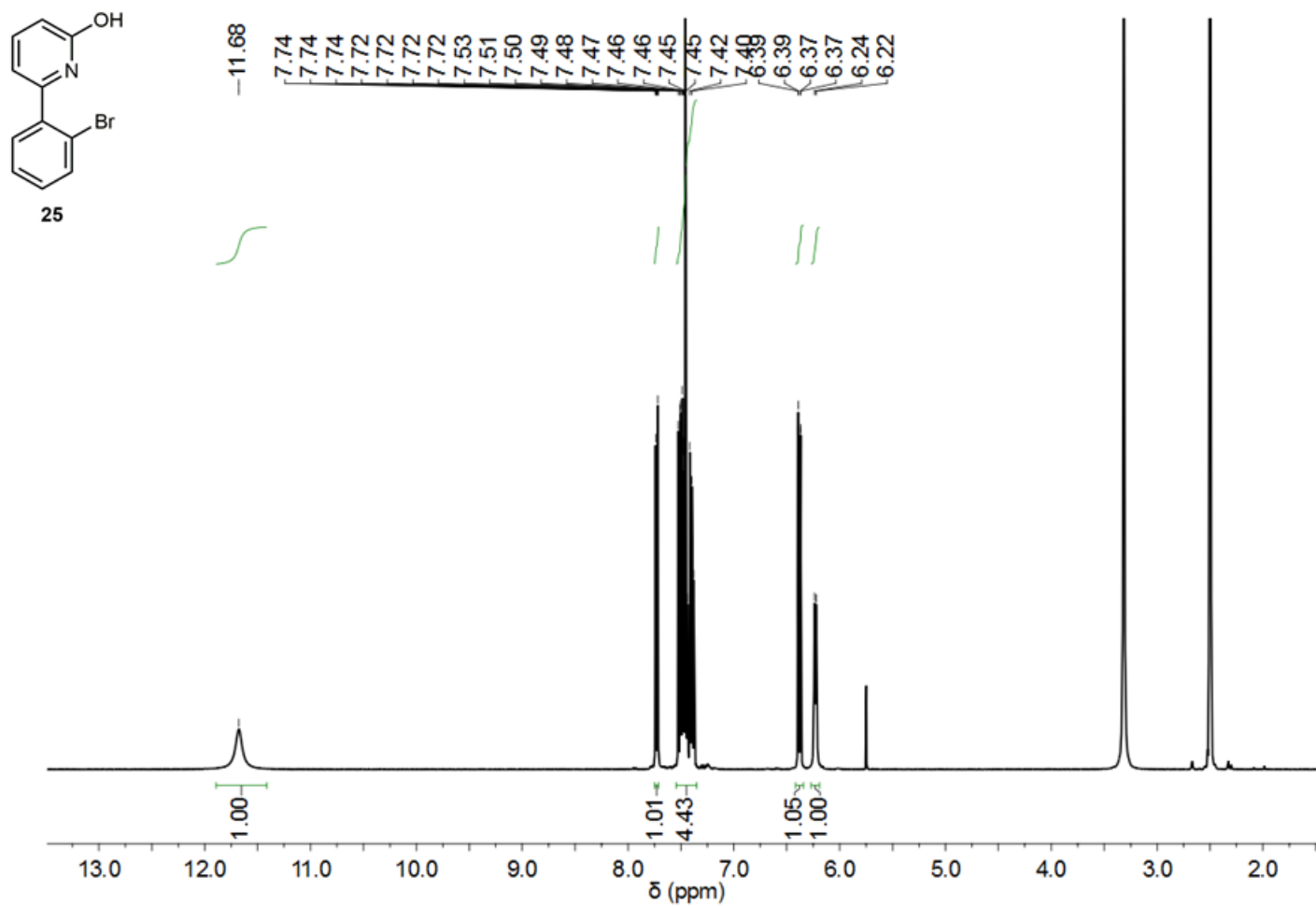


Abbildung 215: ^1H NMR Spektrum von 6-(2-Bromphenyl)pyridin-2-ol (**25**) in $\text{DMSO-}d_6$.

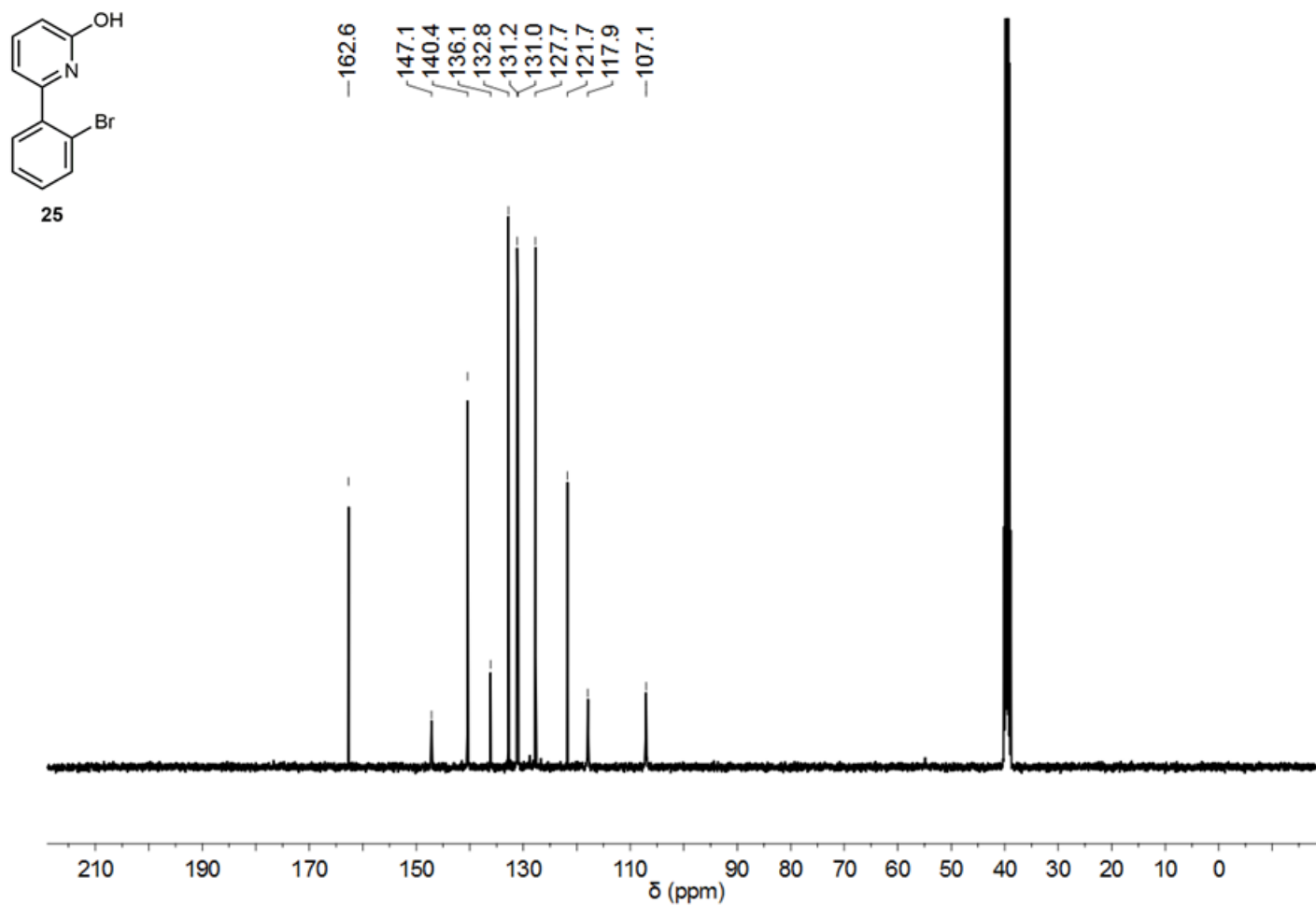


Abbildung 216: ¹³C NMR Spektrum von 6-(2-Bromphenyl)pyridin-2-ol (**25**) in DMSO-*d*₆.

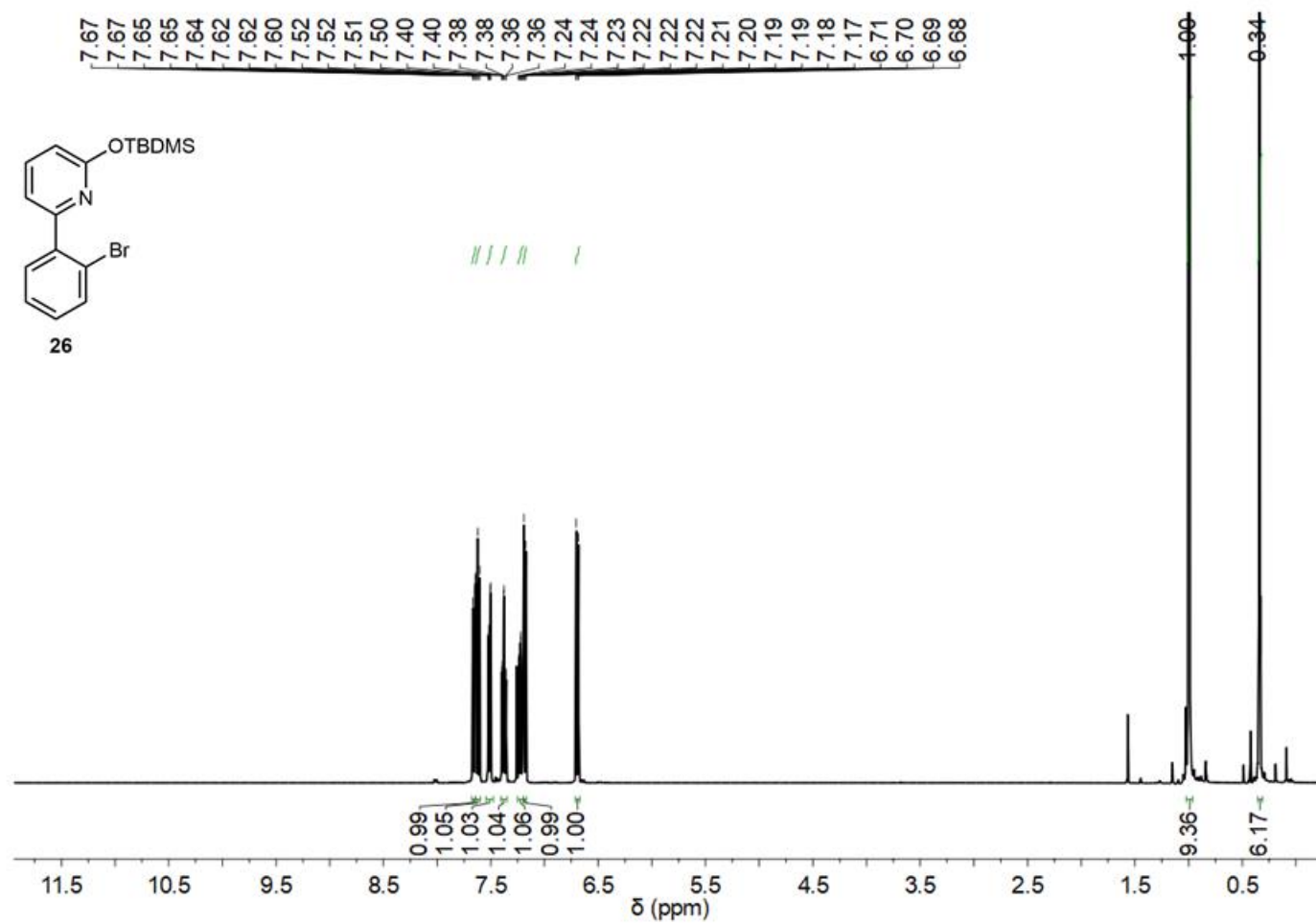


Abbildung 217: ^1H NMR Spektrum von 2-(2-Bromphenyl)-6-((*t*-butyldimethylsilyl)oxy)pyridin (**26**) in CDCl_3 .

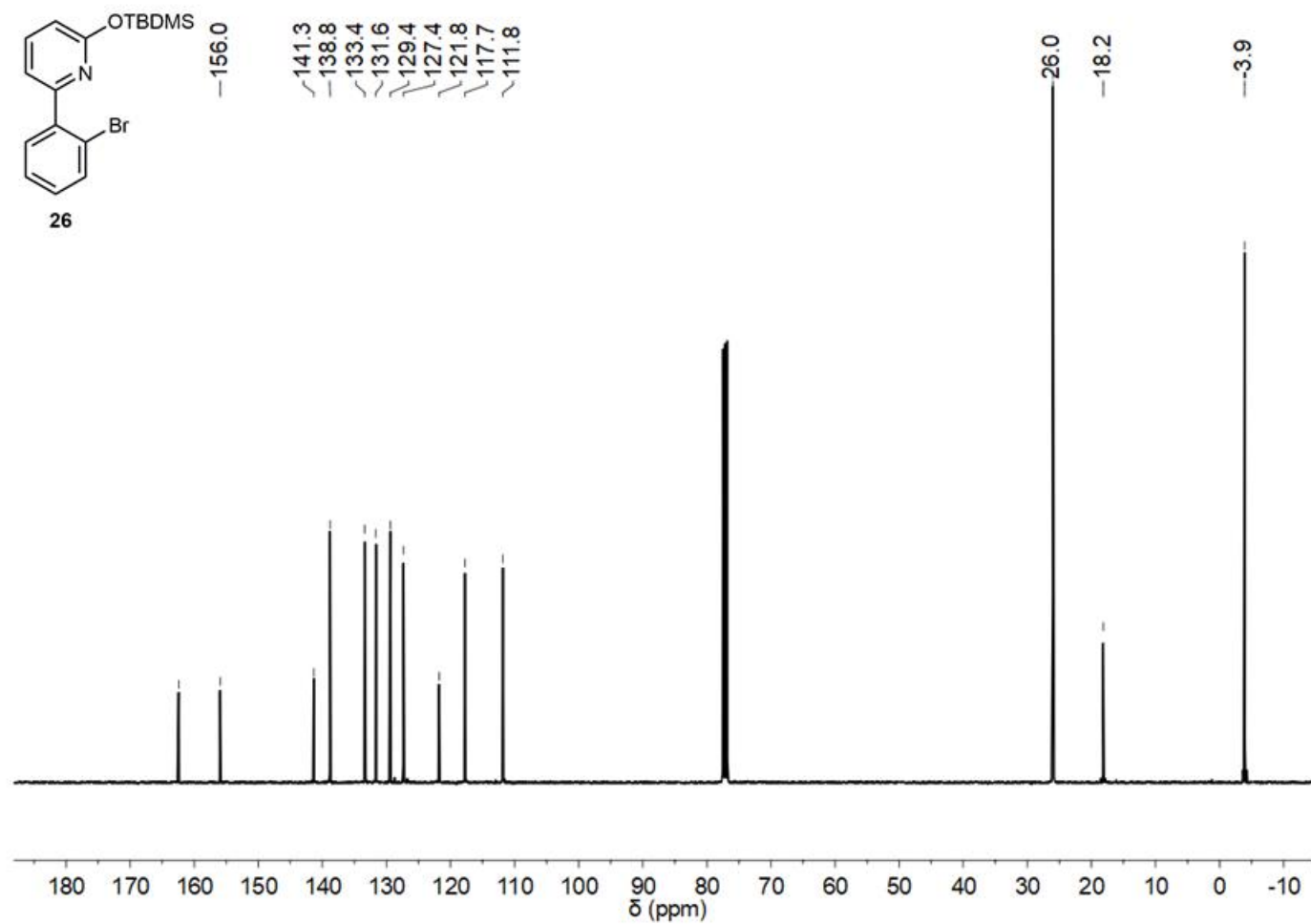


Abbildung 218: ^{13}C NMR Spektrum von 2-(2-Bromphenyl)-6-((^tbutyldimethylsilyl)oxy)pyridin (**26**) in CDCl_3 .

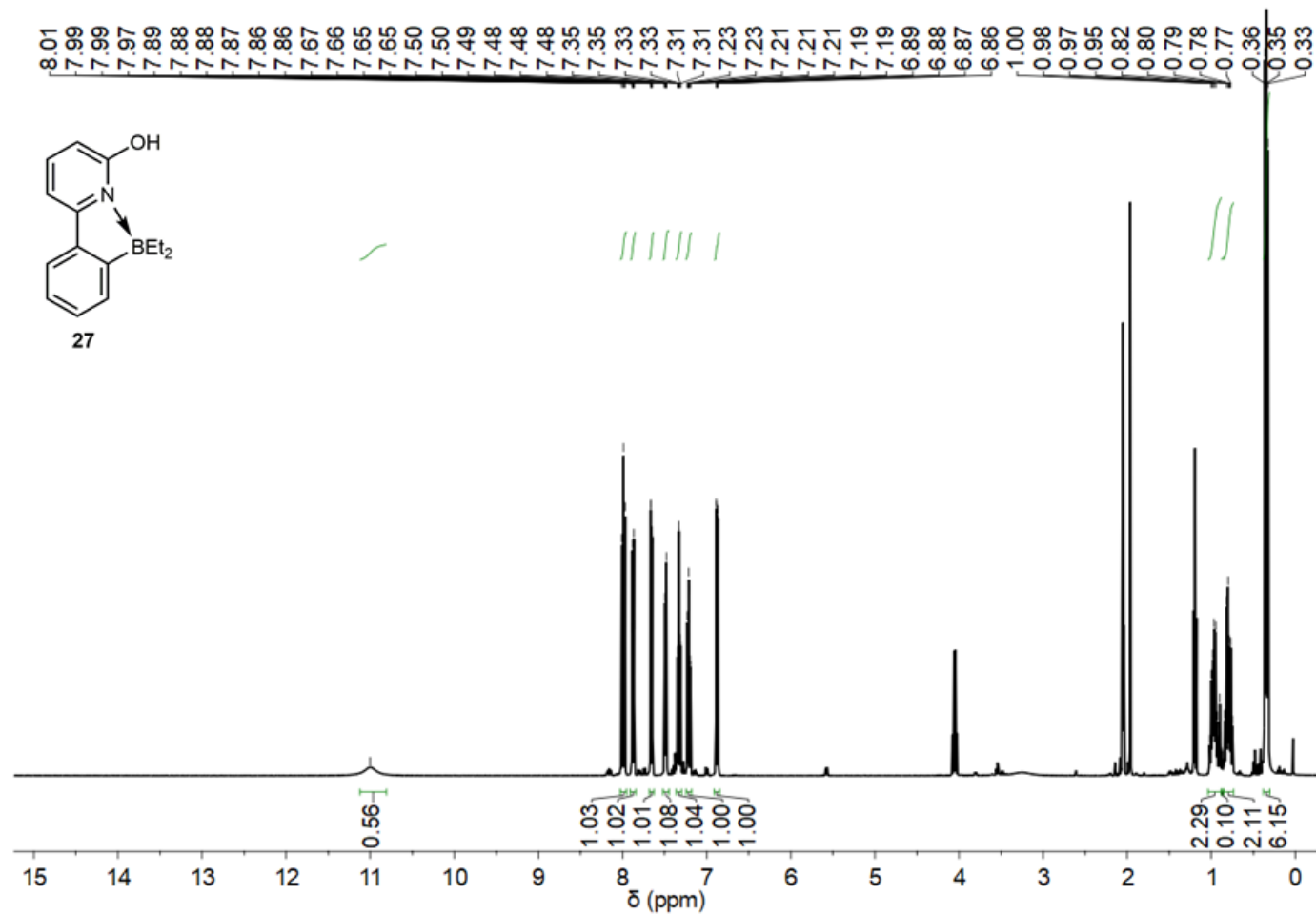


Abbildung 219: ^1H NMR Spektrum von 6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-ol (**27**) in $\text{Aceton-}d_6$.

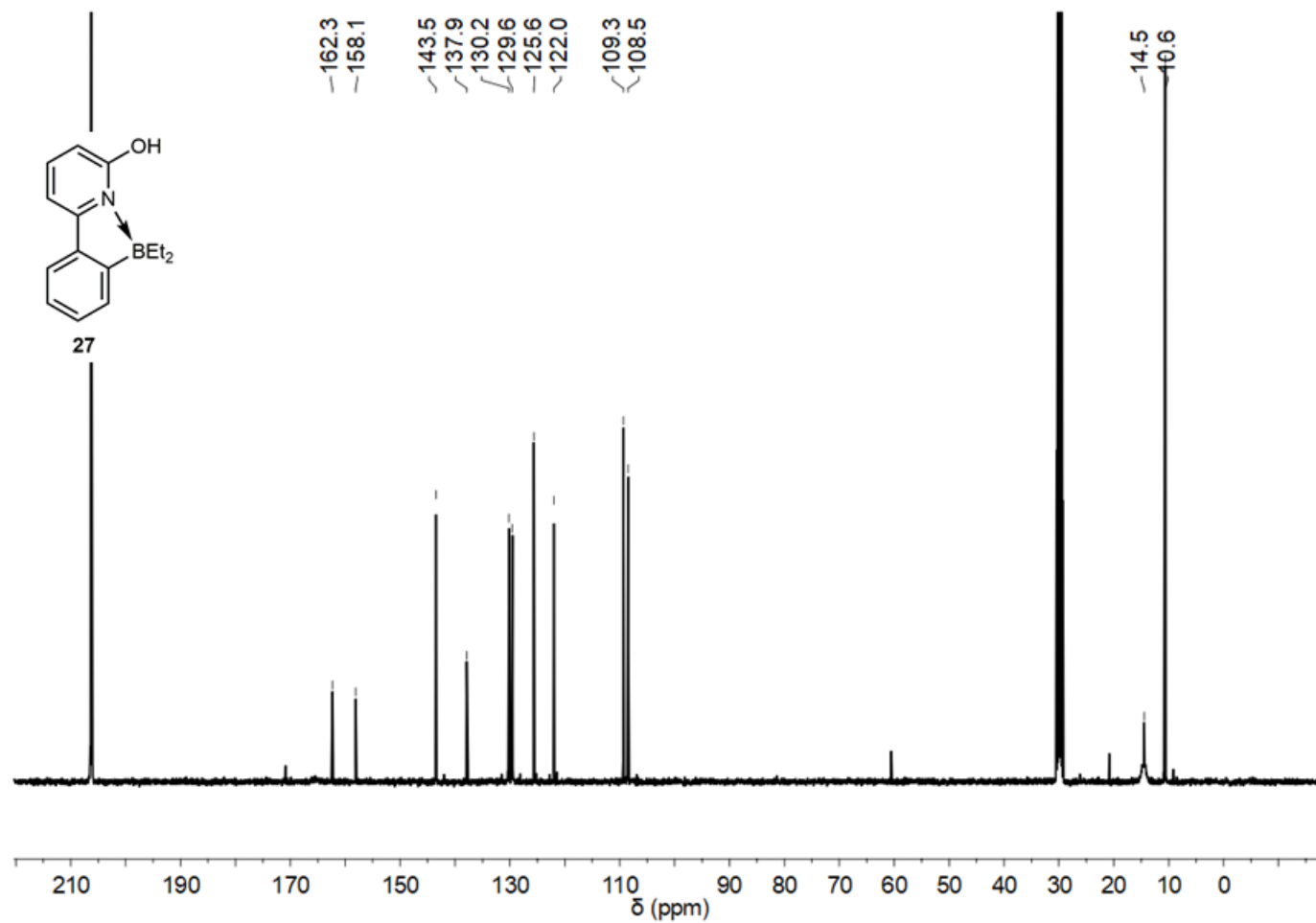


Abbildung 220: ^{13}C NMR Spektrum von 6-(2-(Diethylboryl)phenyl)pyridin-2-ol (**27**) in Aceton- d_6 .

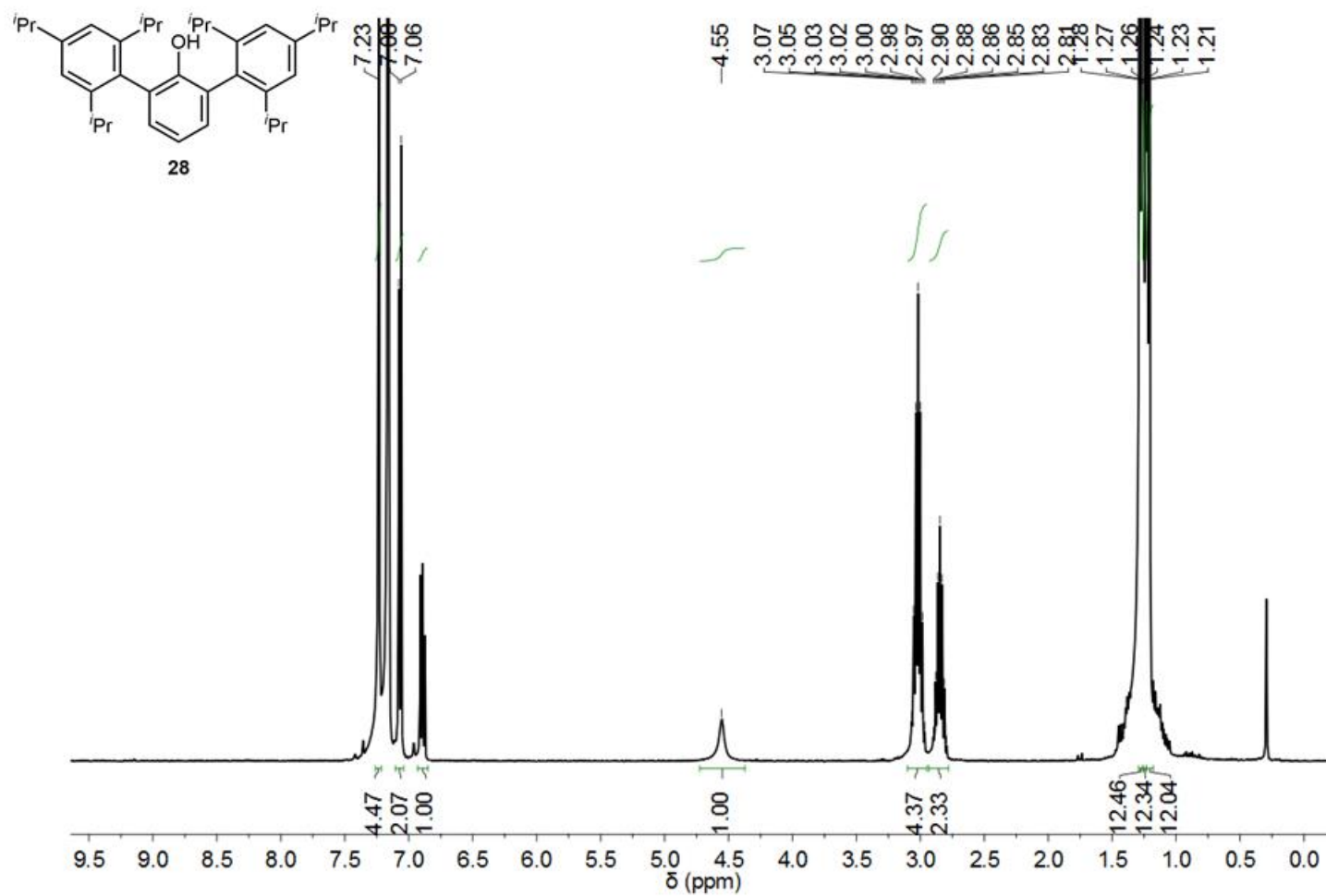


Abbildung 221: ^1H NMR Spektrum von 2,6-Trip₂C₆H₃OH (HIPTO, **28**) in C_6D_6 .

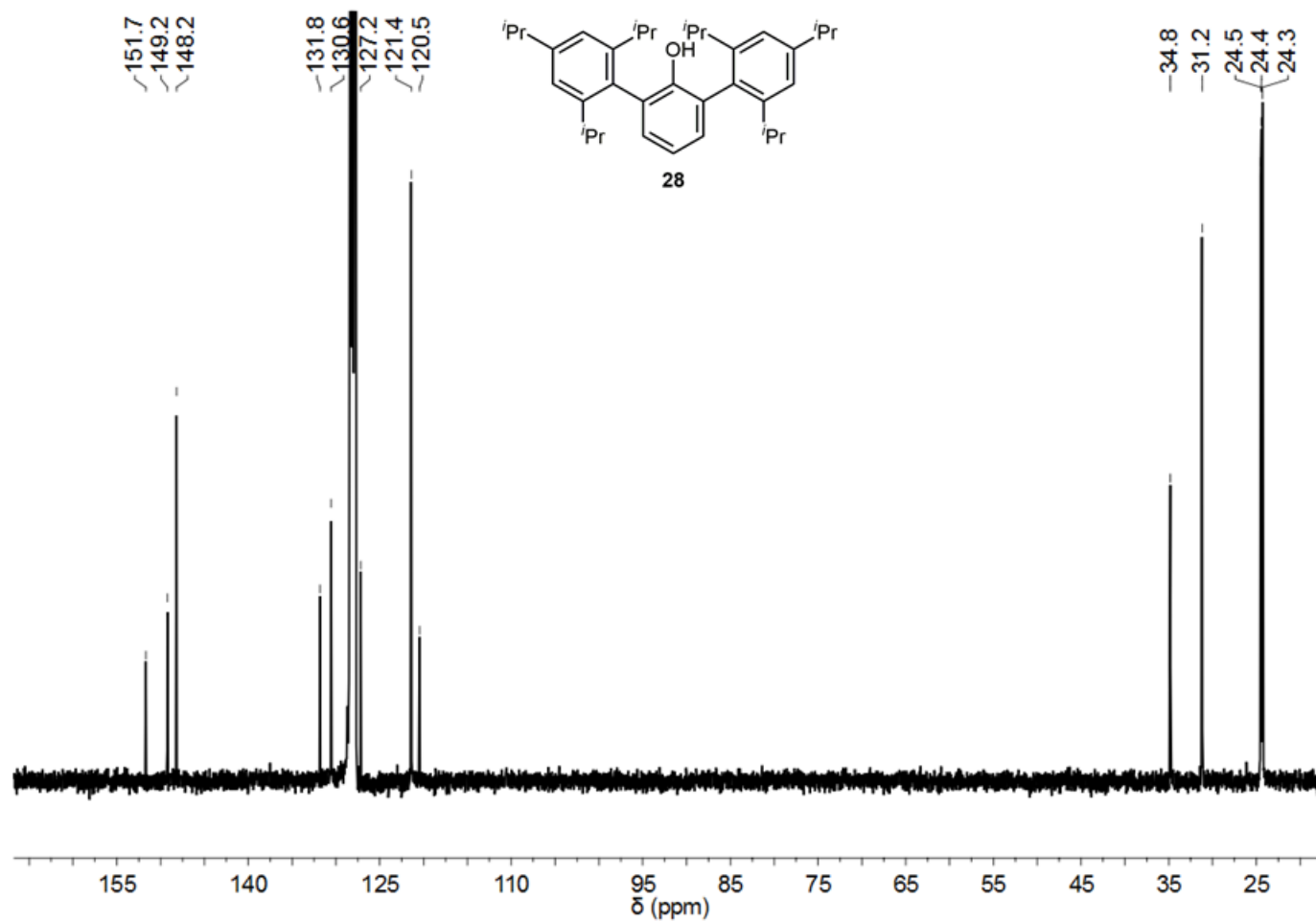


Abbildung 222: ^{13}C NMR Spektrum von 2,6-Trip $_2$ C $_6$ H $_3$ OH (HIPTO, **28**) in C_6D_6 .

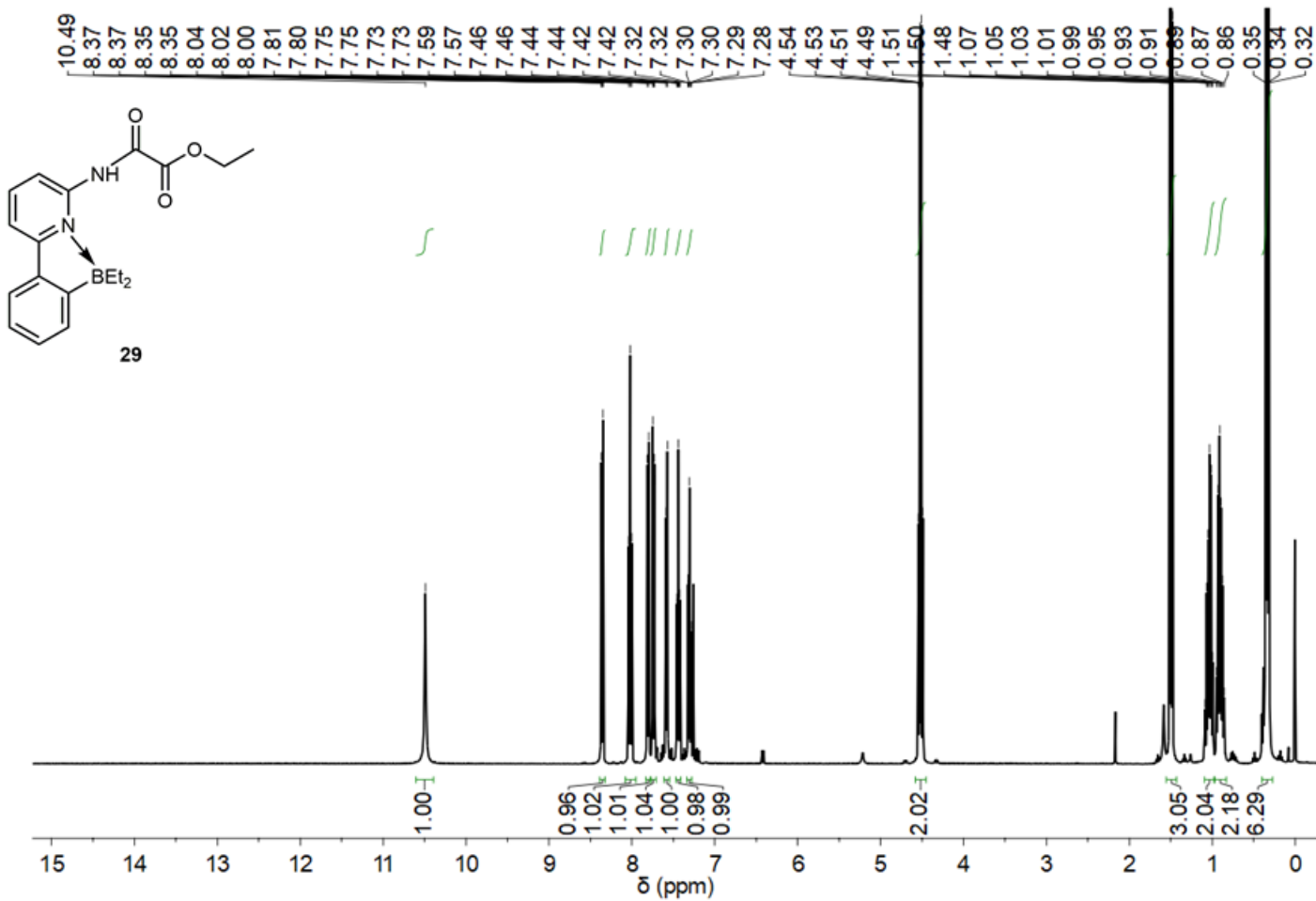


Abbildung 223: ^1H NMR Spektrum von Oxalsäure-N-(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amidethylester (**29**) in CDCl_3 .

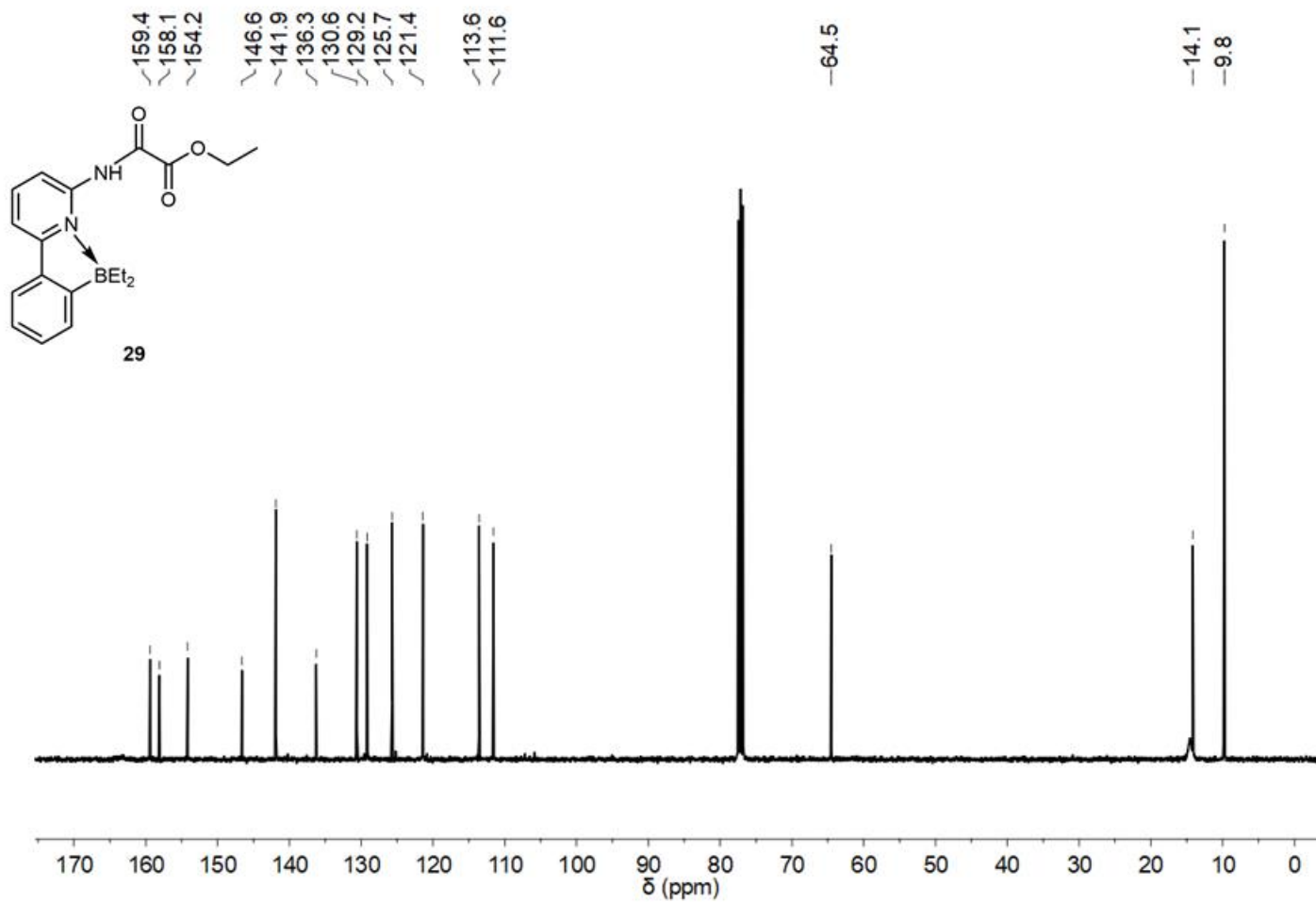


Abbildung 224: ^{13}C NMR Spektrum von Oxalsäure-N-(6-(2-(diethylboryl)phenyl)pyrid-2-yl)amidethylester (**29**) in CDCl_3 .

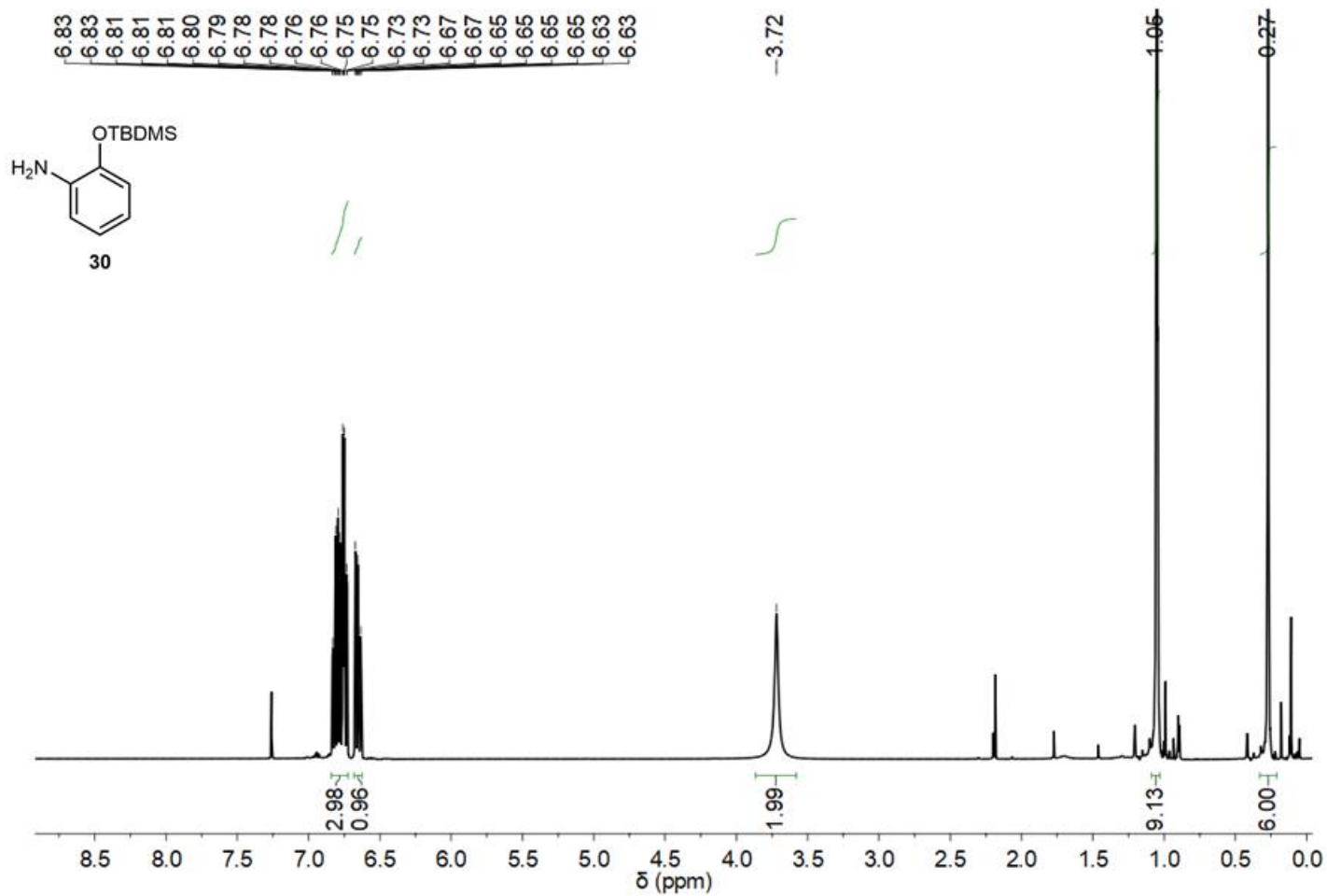


Abbildung 225: ^1H NMR Spektrum von 2-((tert-Butyldimethylsilyl)oxy)anilin (**30**) in CDCl_3 .

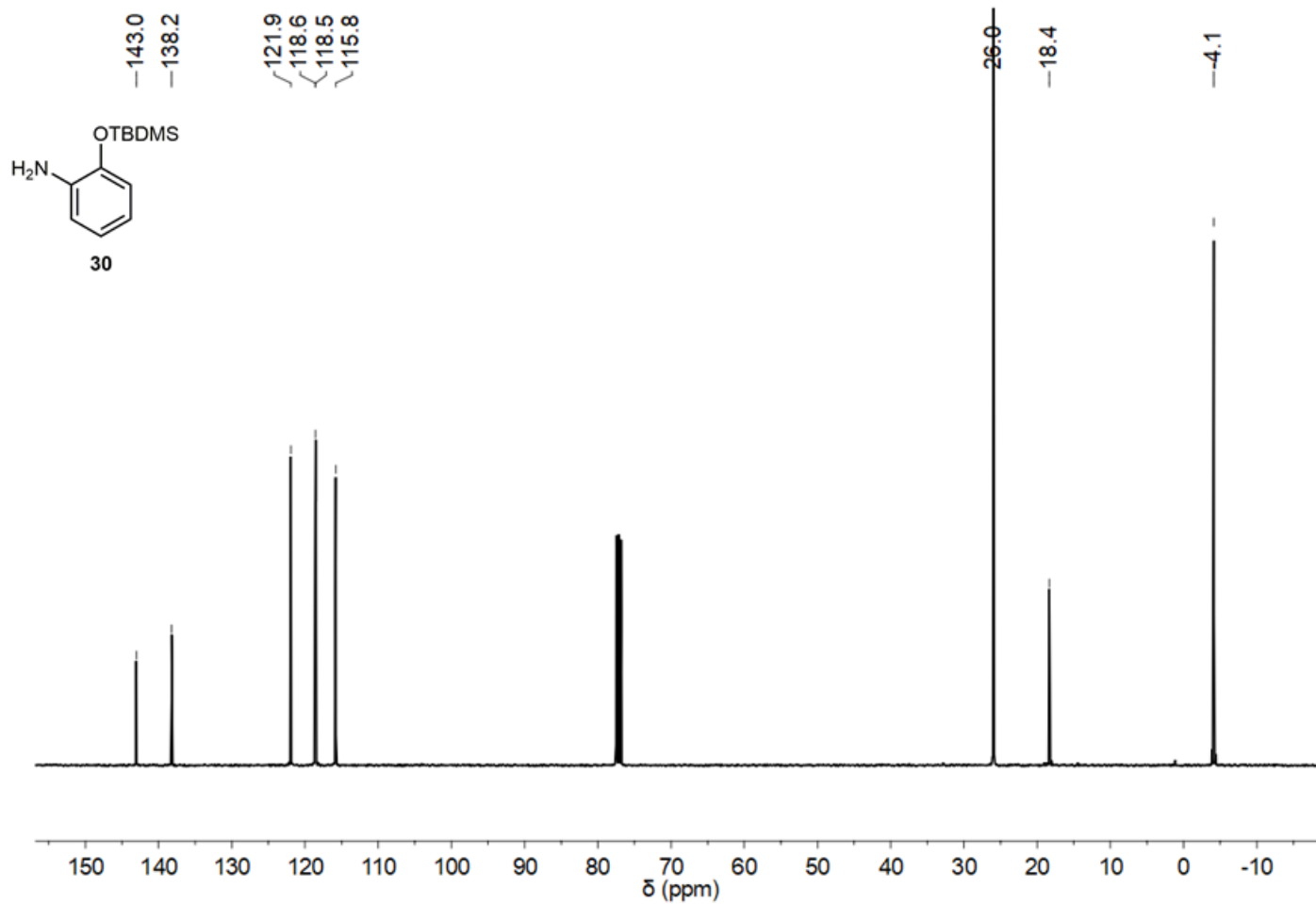
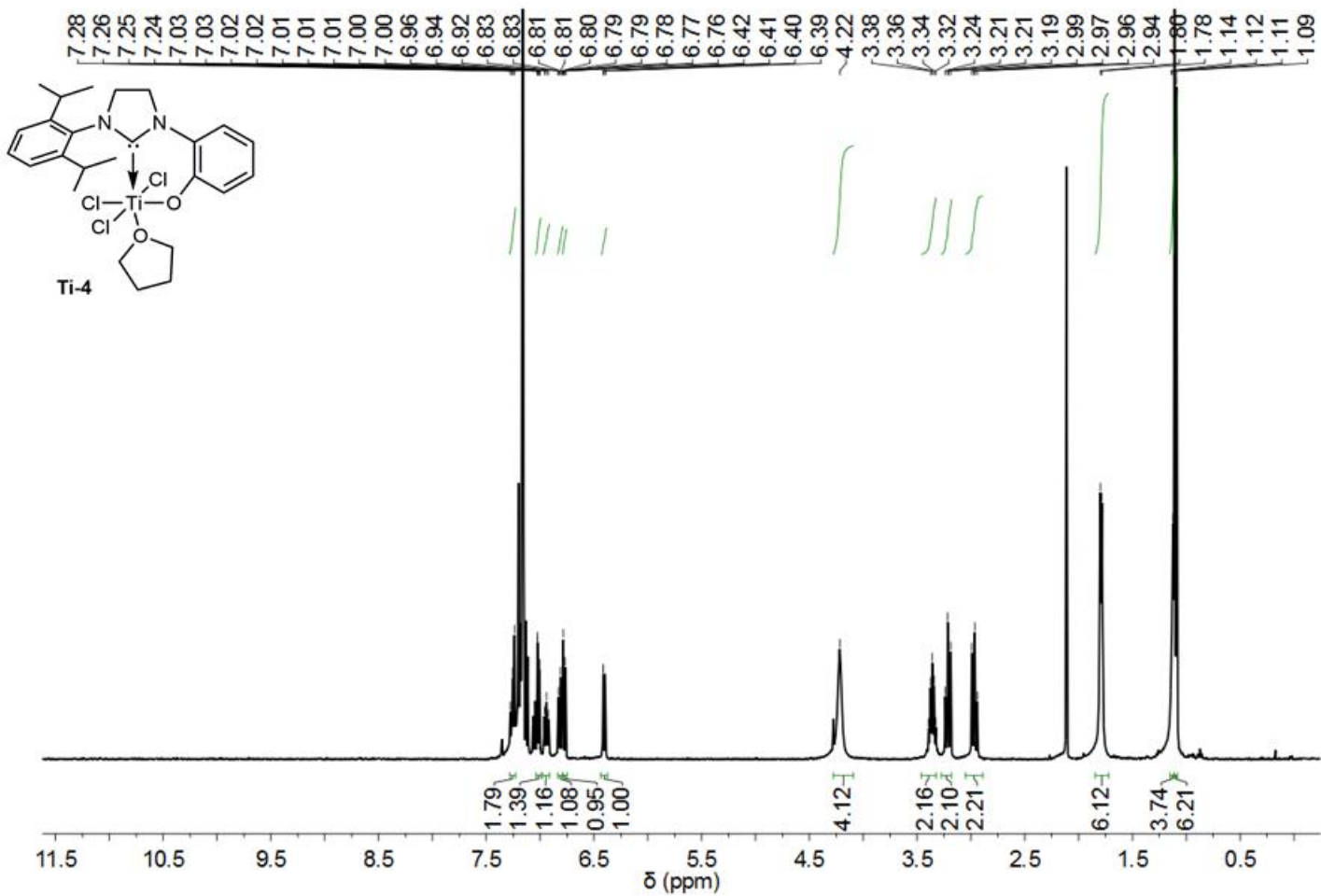


Abbildung 226: ^{13}C NMR Spektrum von 2-((t -Butyldimethylsilyl)oxy)anilin (**30**) in CDCl_3 .

Abbildung 227: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-4 in C_6D_6 .

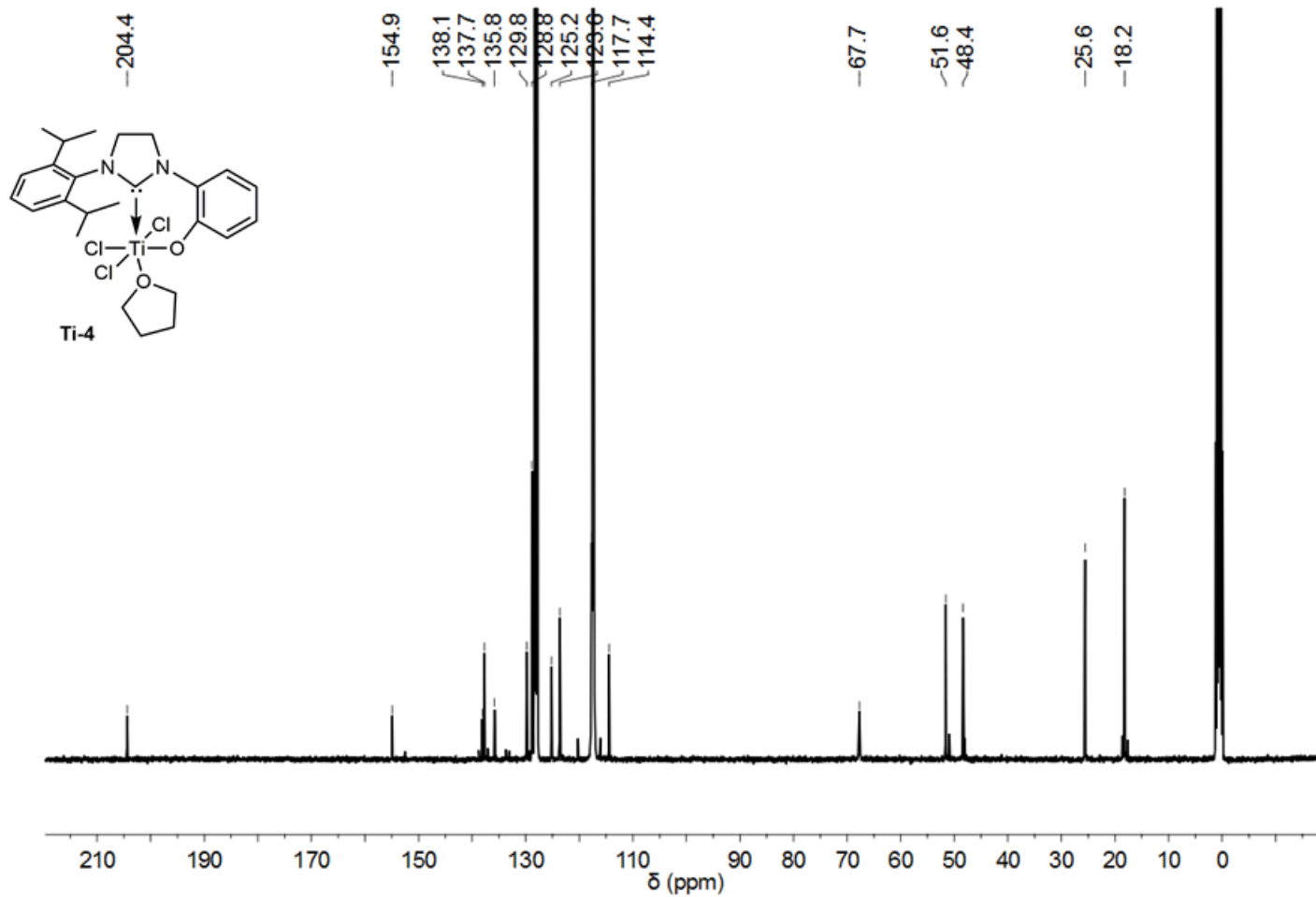
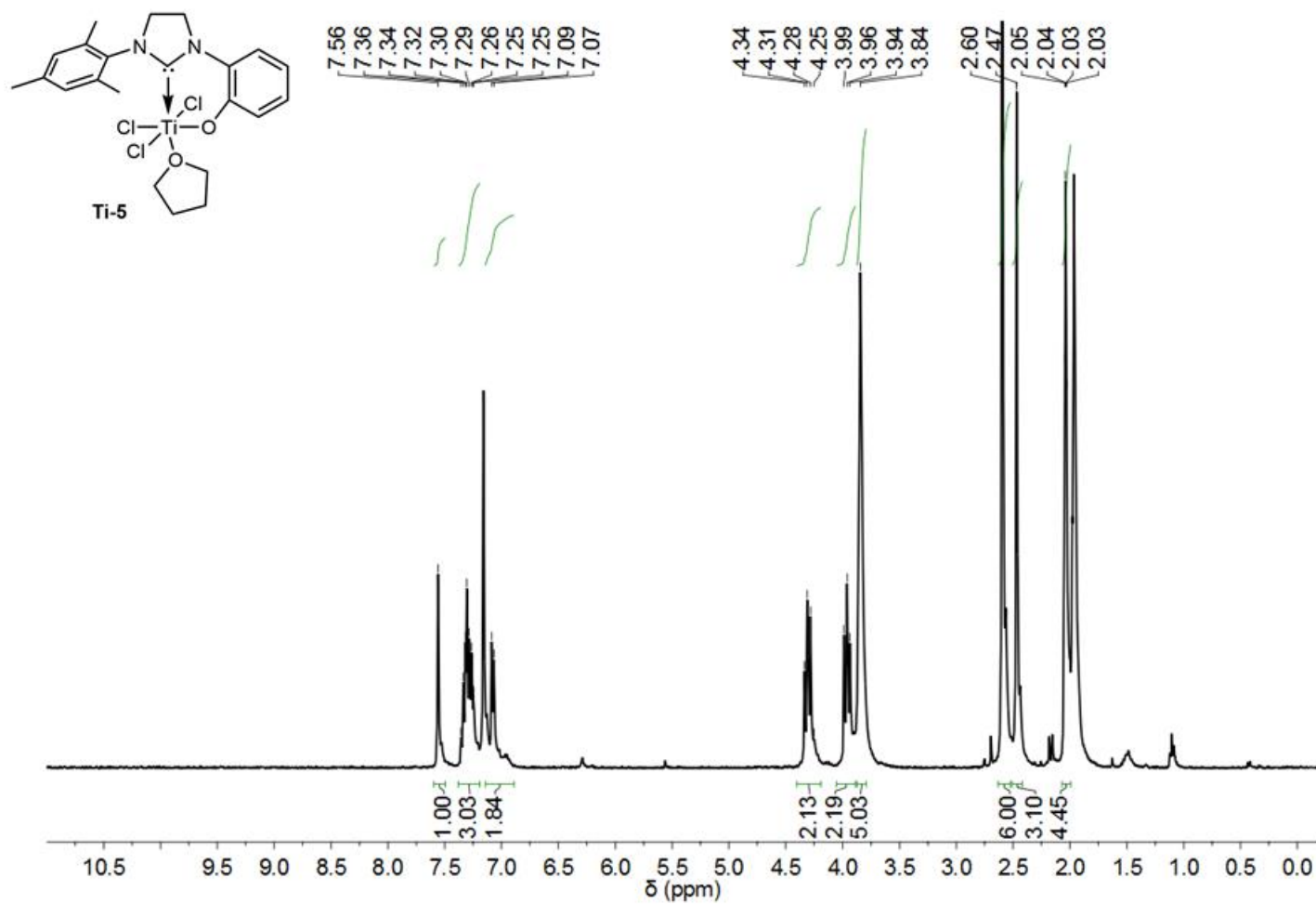


Abbildung 228: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-4 in $\text{C}_6\text{D}_6 / \text{CD}_3\text{CN}$.

Abbildung 229: ¹H NMR Spektrum von Komplex Ti-5 in C₆D₆ / CD₃CN.

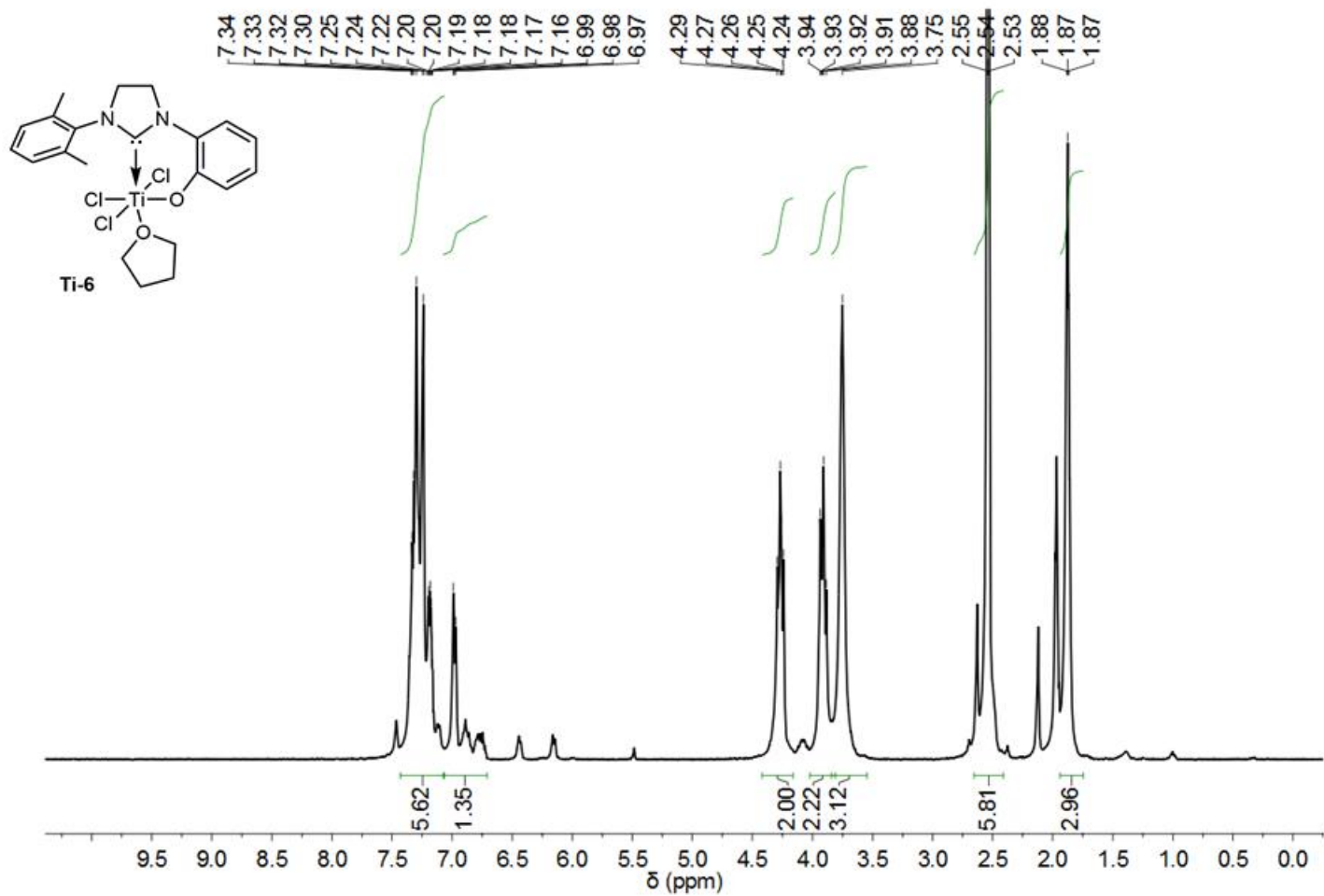
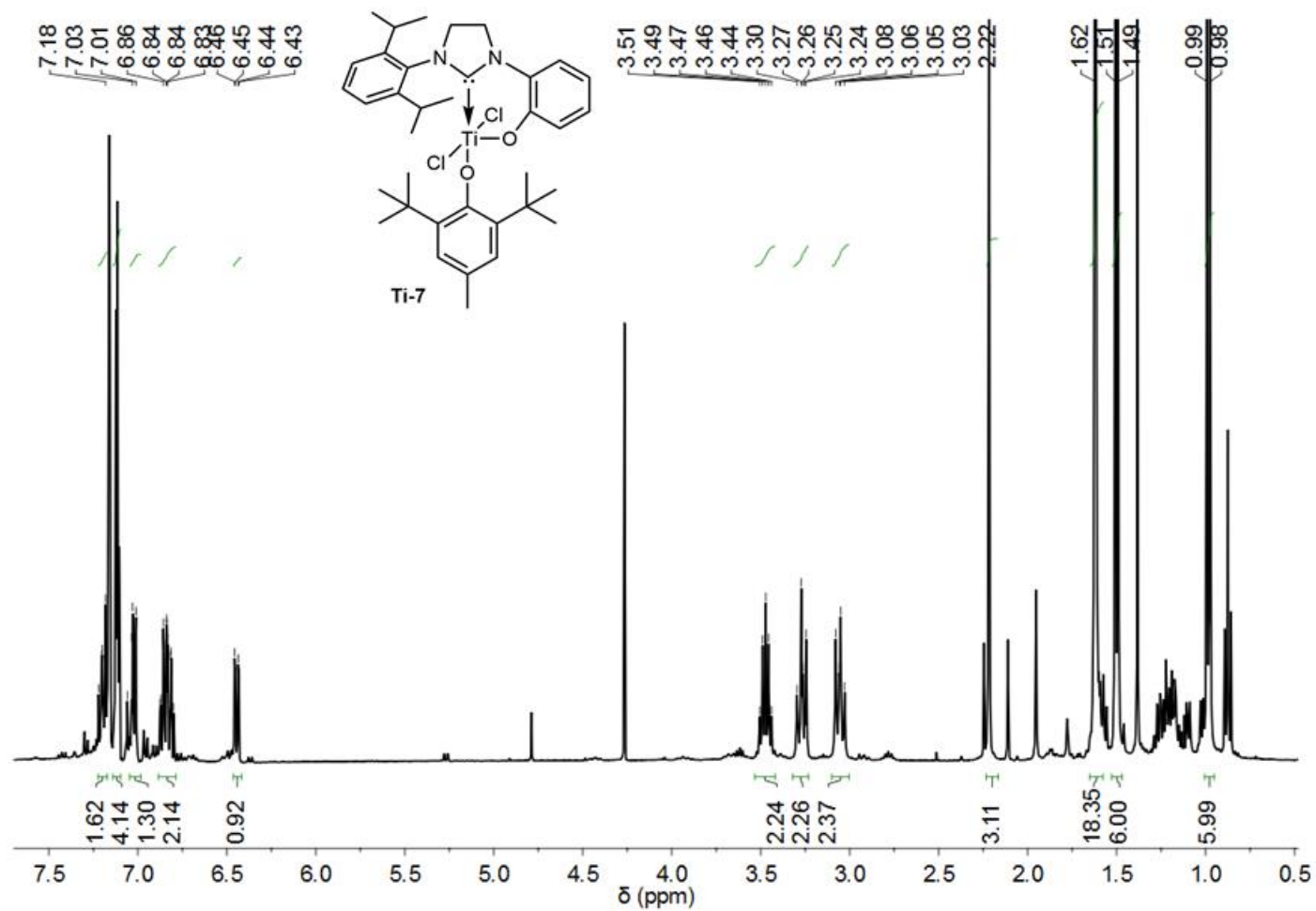


Abbildung 230: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-6 in $\text{C}_6\text{D}_6 / \text{CD}_3\text{CN}$.

Abbildung 231: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-7 in C_6D_6 .

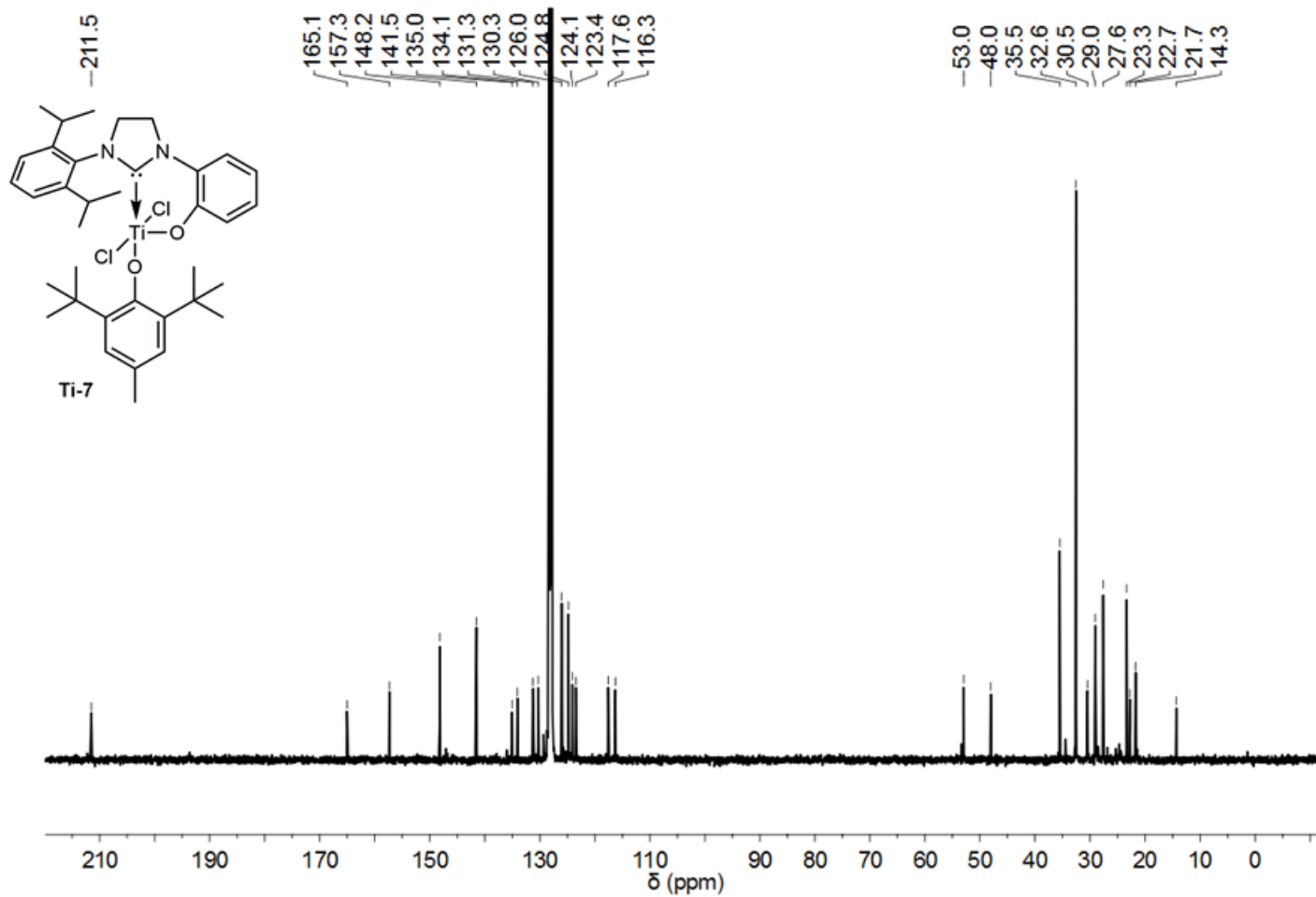
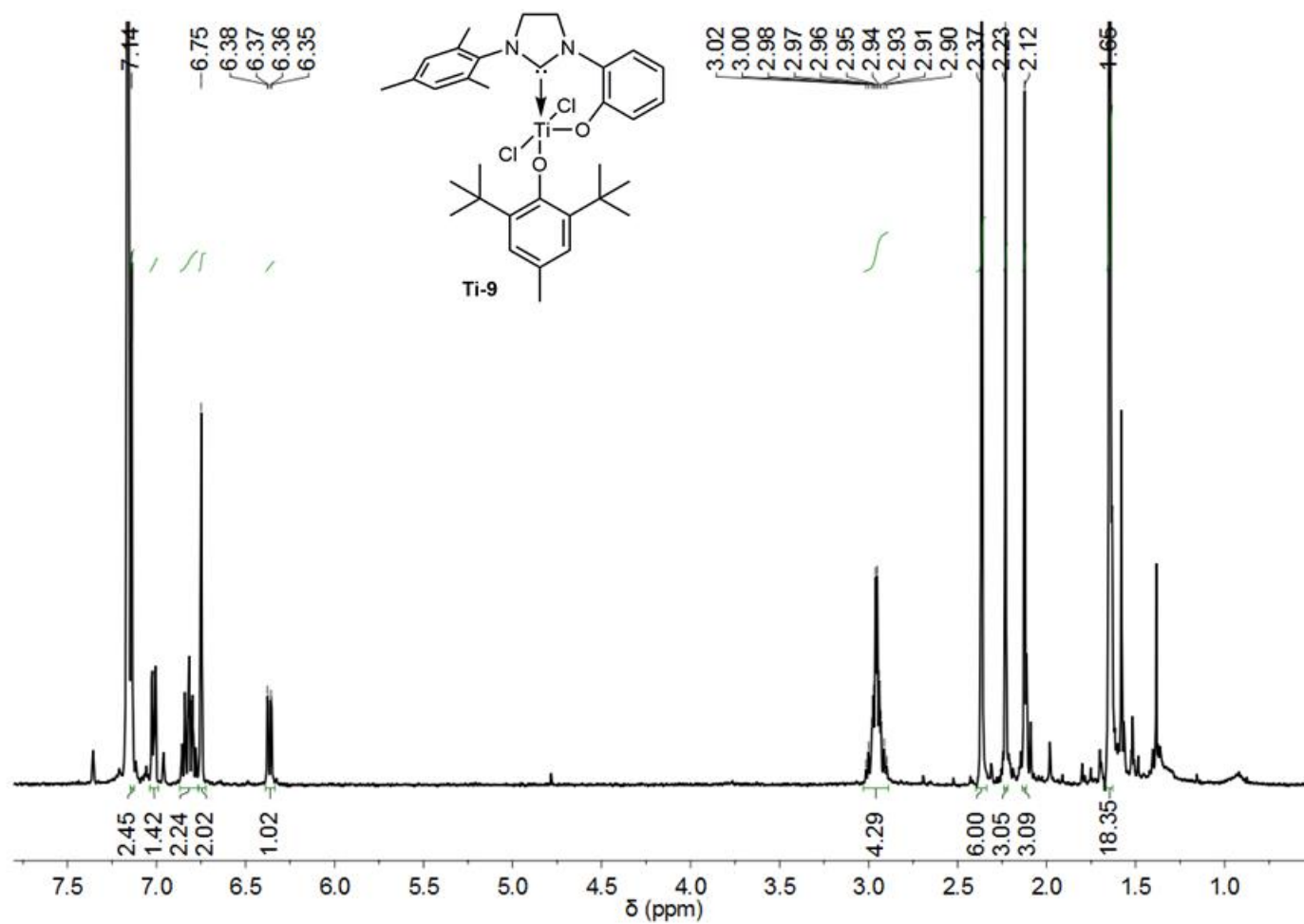


Abbildung 232: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-7 in C_6D_6 .

Abbildung 233: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-9 in C_6D_6 .

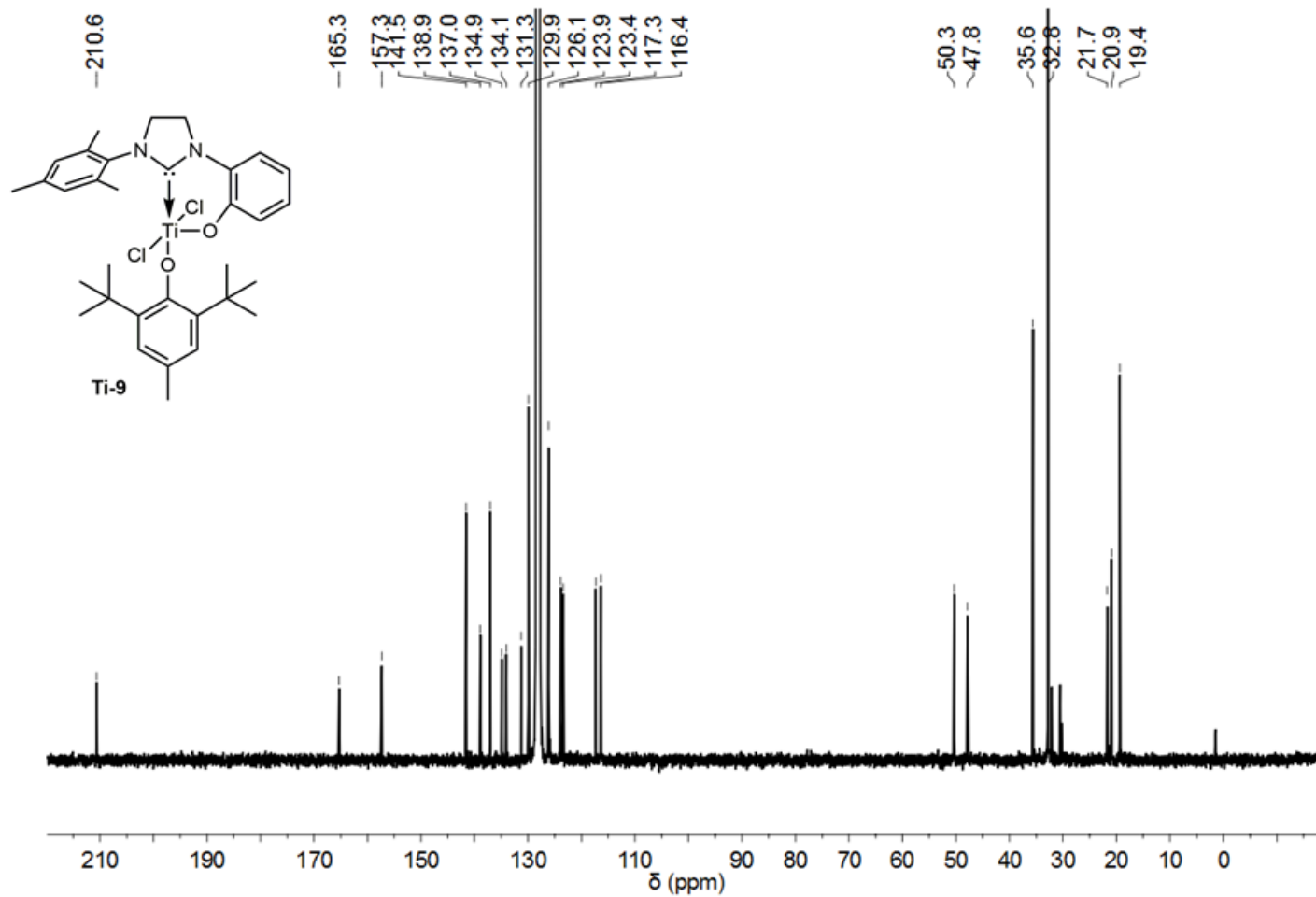
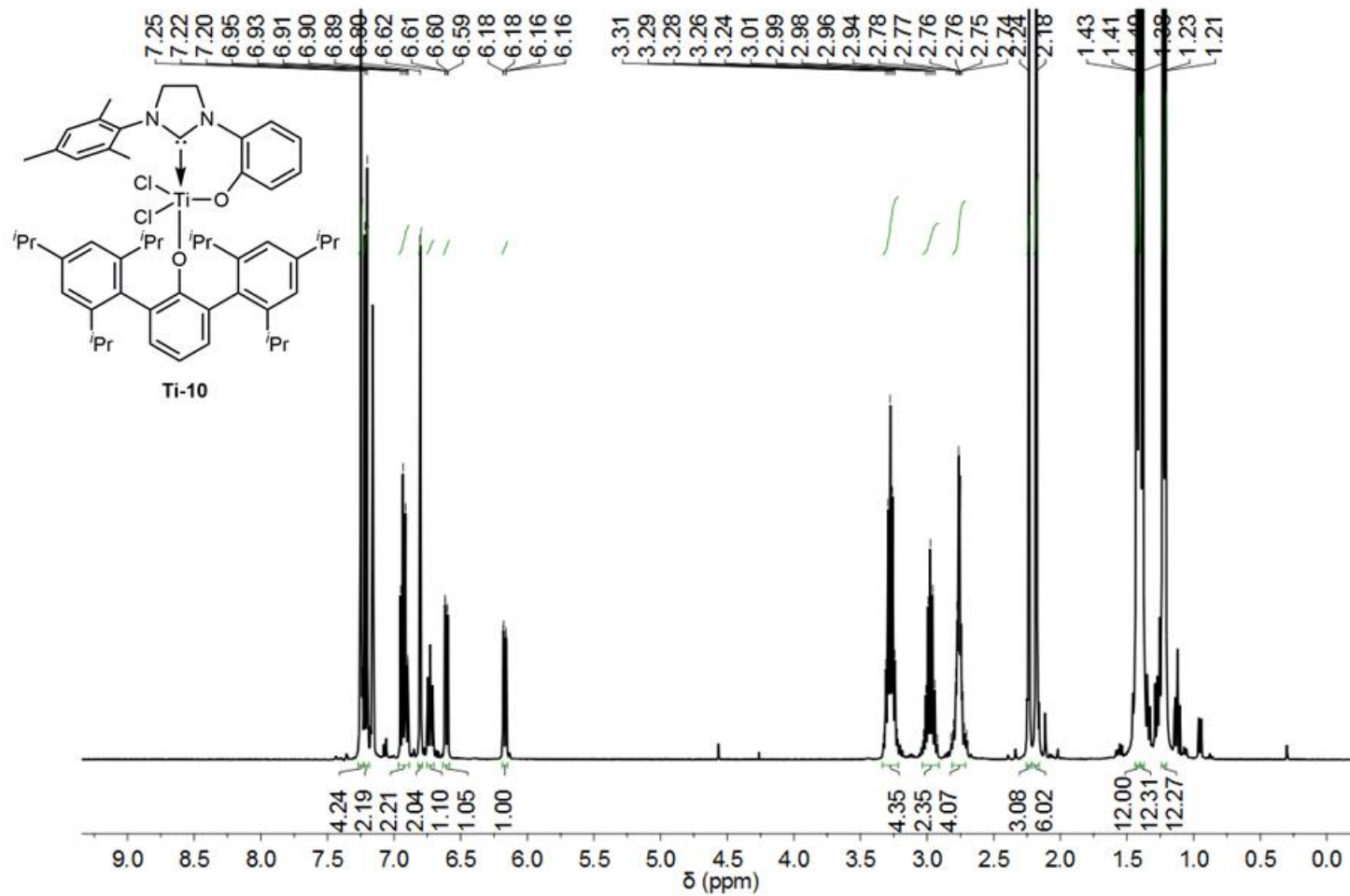


Abbildung 234: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-9 in C_6D_6 .

Abbildung 235: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-10 in C_6D_6 .

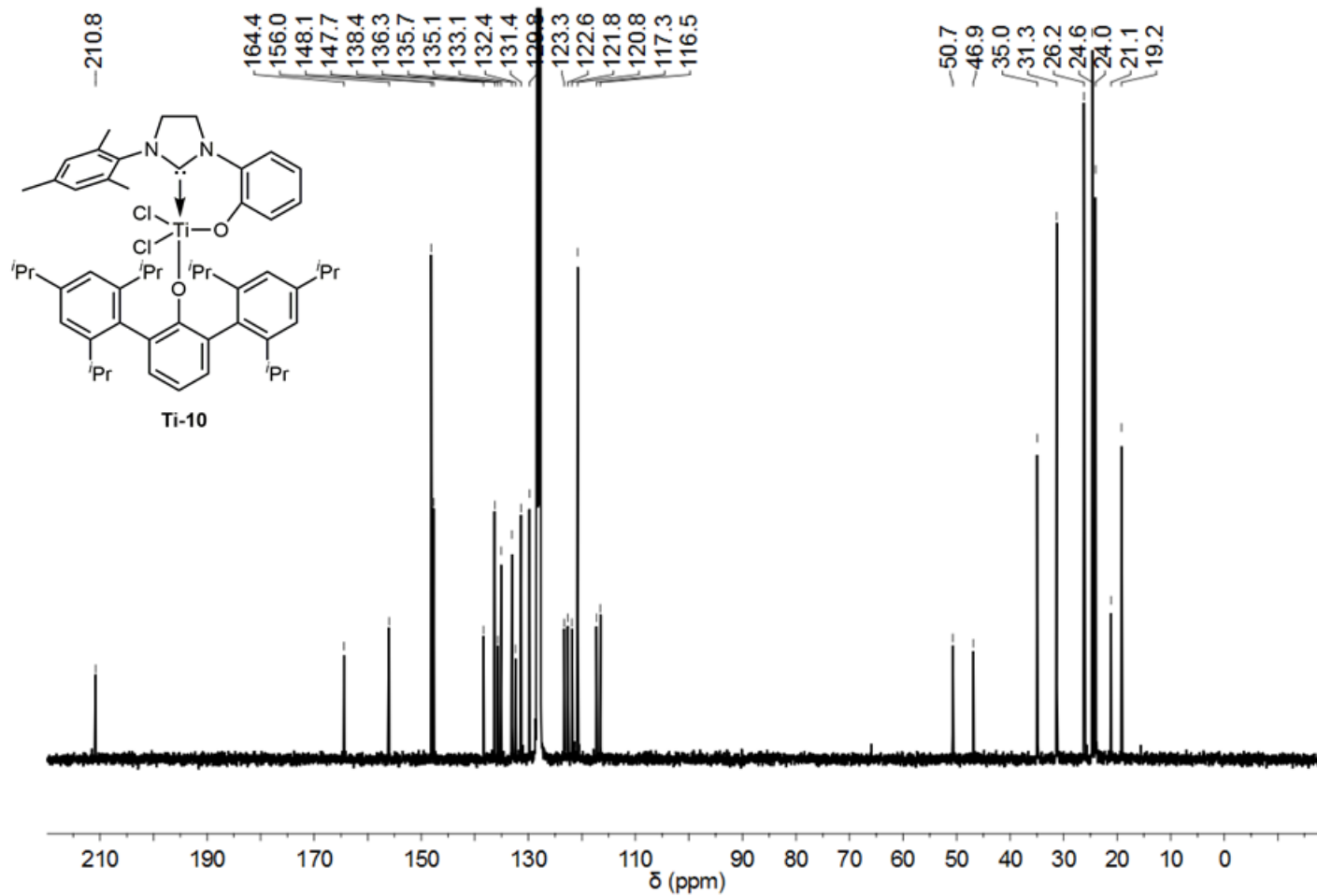
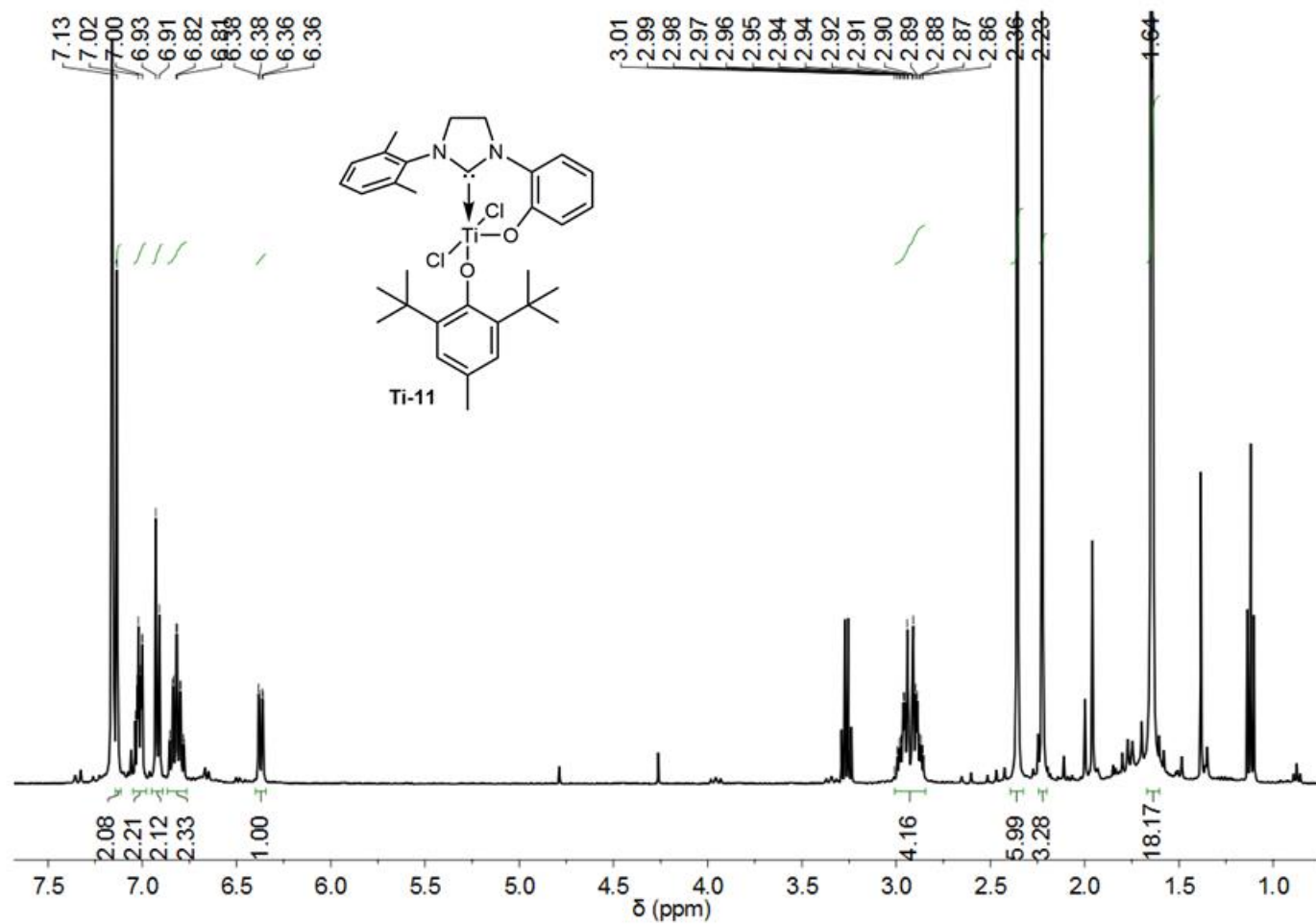


Abbildung 236: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-10 in C_6D_6 .

Abbildung 237: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-11 in C_6D_6 .

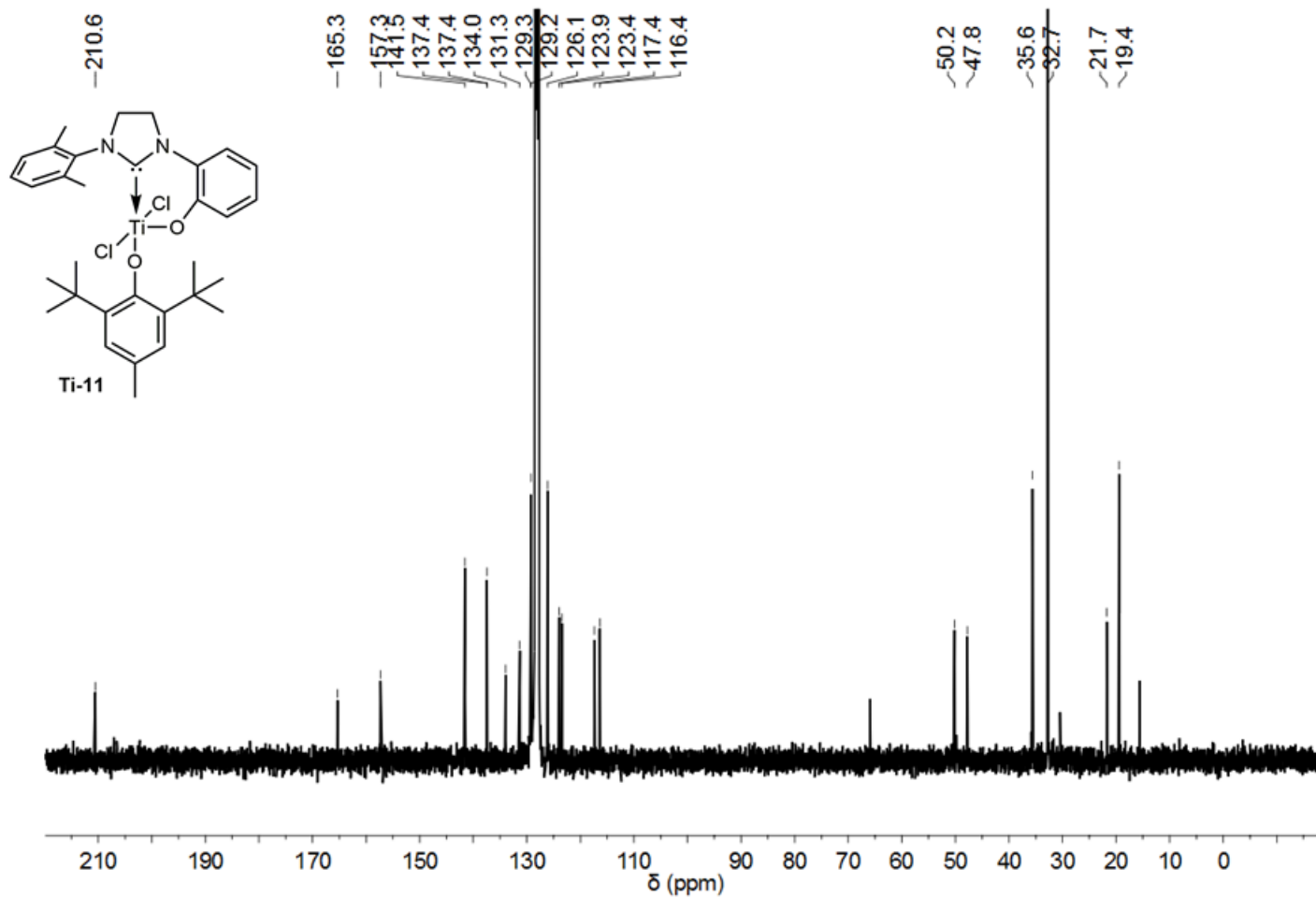
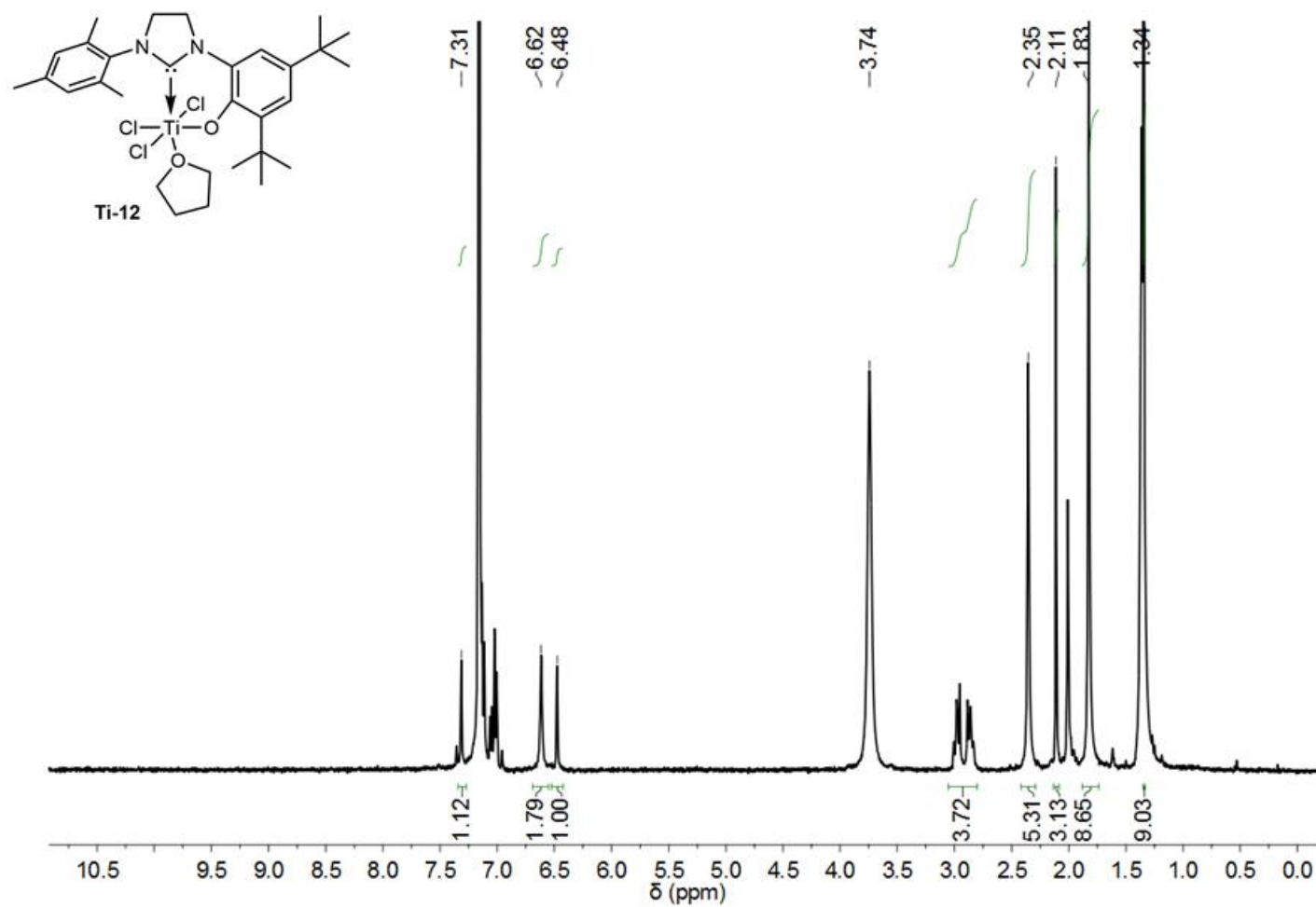


Abbildung 238: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-11 in C_6D_6 .

Abbildung 239: ^1H NMR Spektrum von Komplex Ti-12 in C_6D_6 .

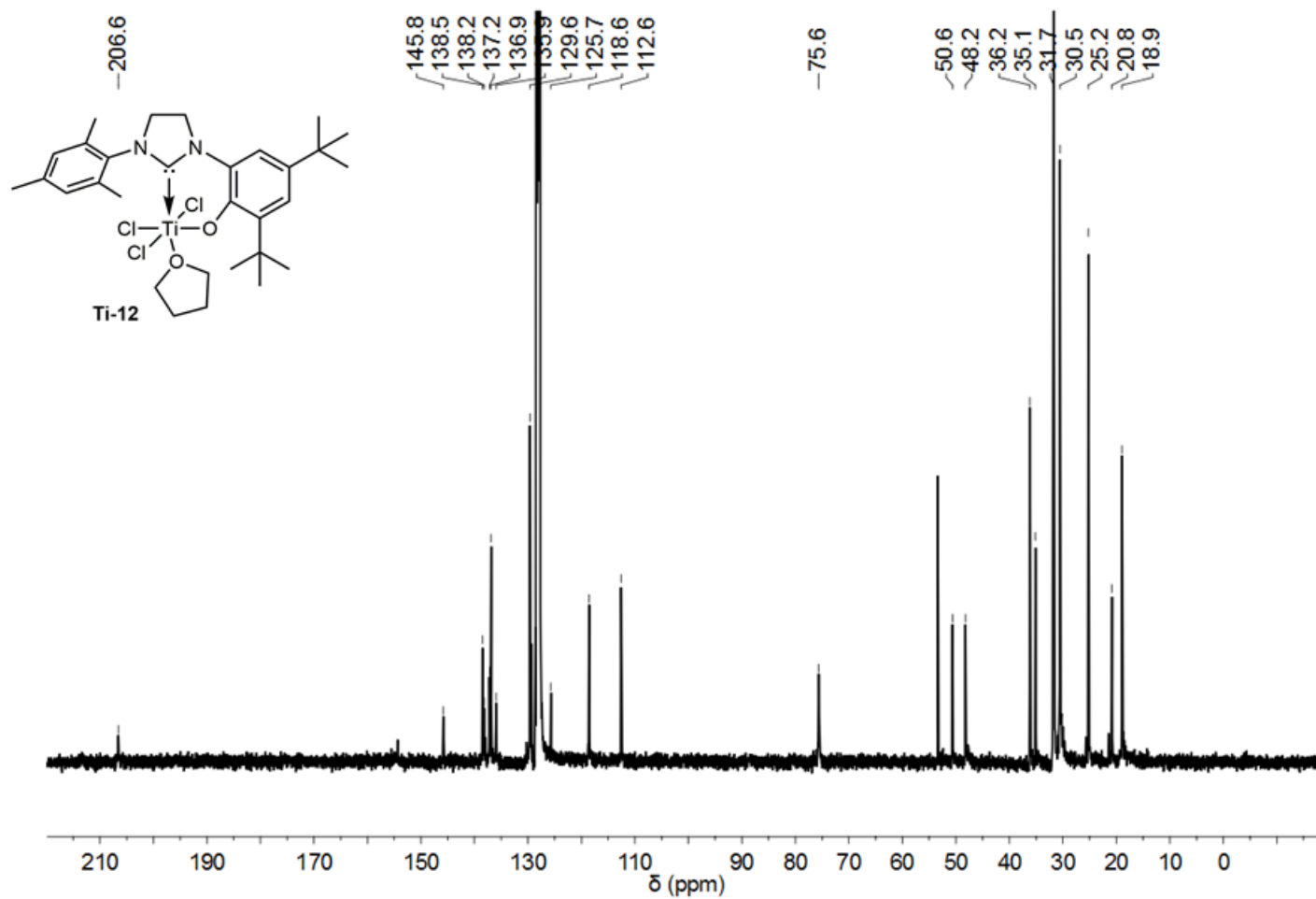


Abbildung 240: ^{13}C NMR Spektrum von Komplex Ti-12 in C_6D_6 .

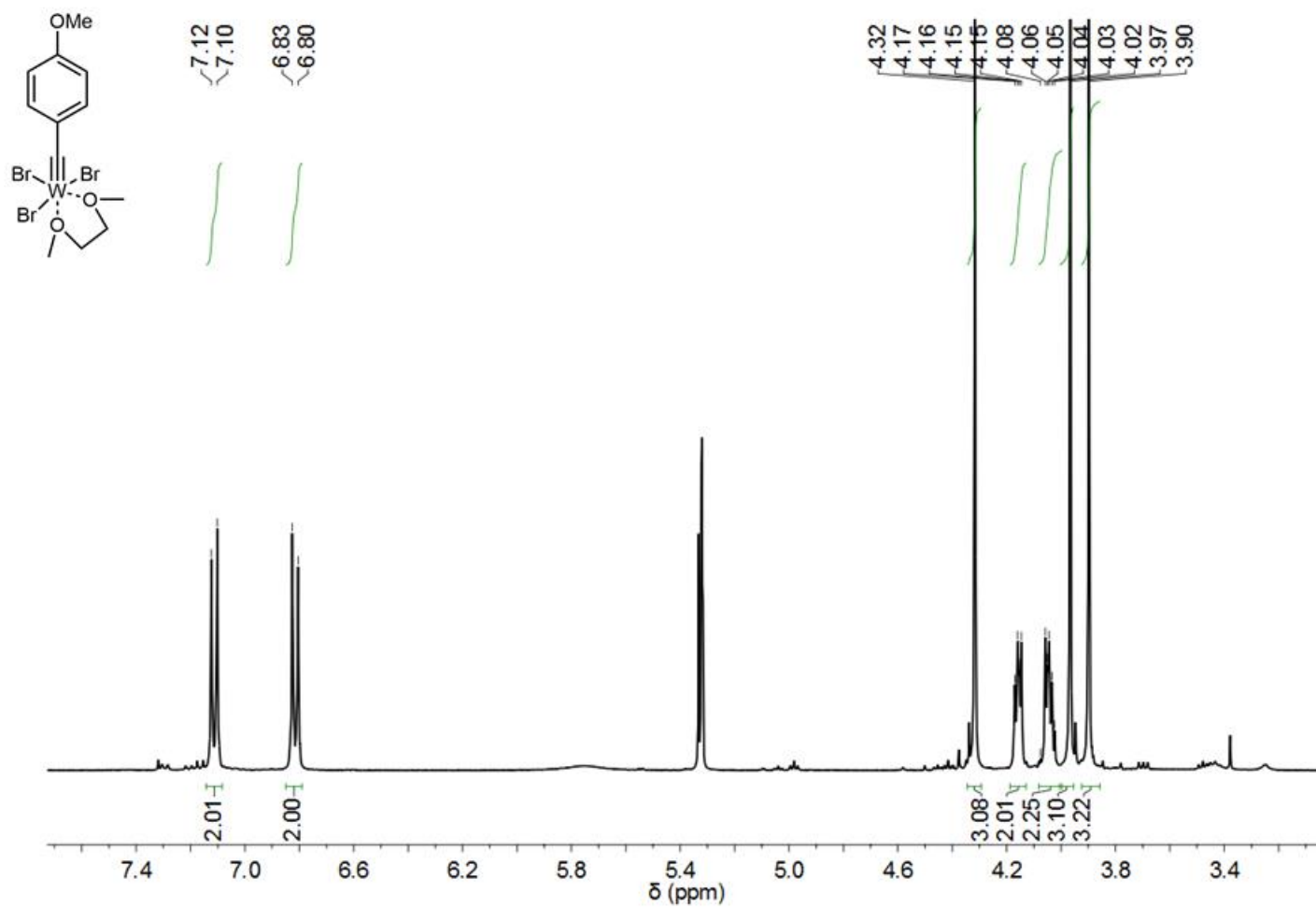


Abbildung 241: ^1H NMR Spektrum von $\text{WBr}_3 \cdot \text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe} \cdot \text{DME}$ in CD_2Cl_2 .

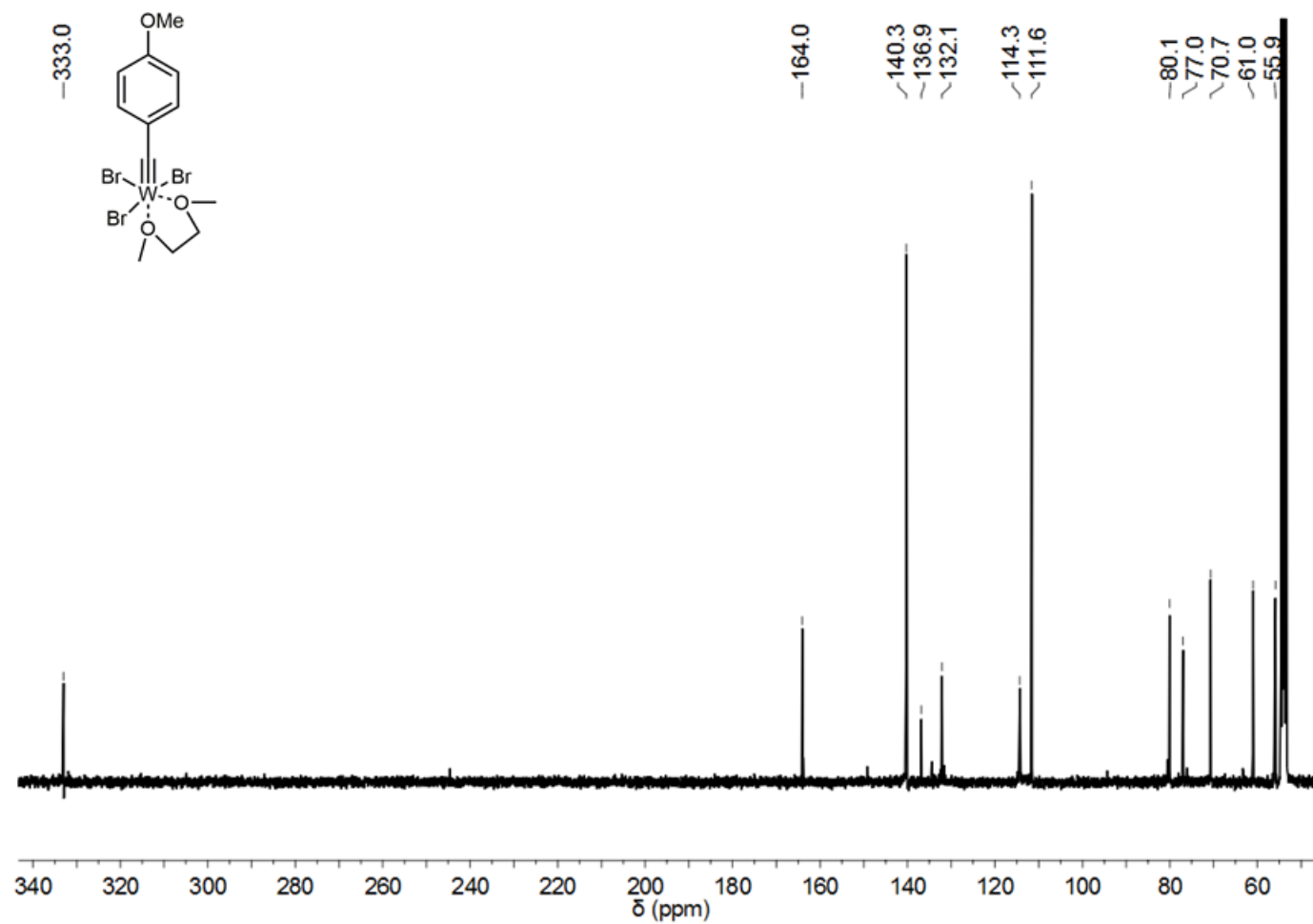


Abbildung 242: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{WBr}_3 \cdot \text{CCl}_3 \cdot p\text{-OMe} \cdot \text{DME}$ in CD_2Cl_2 .

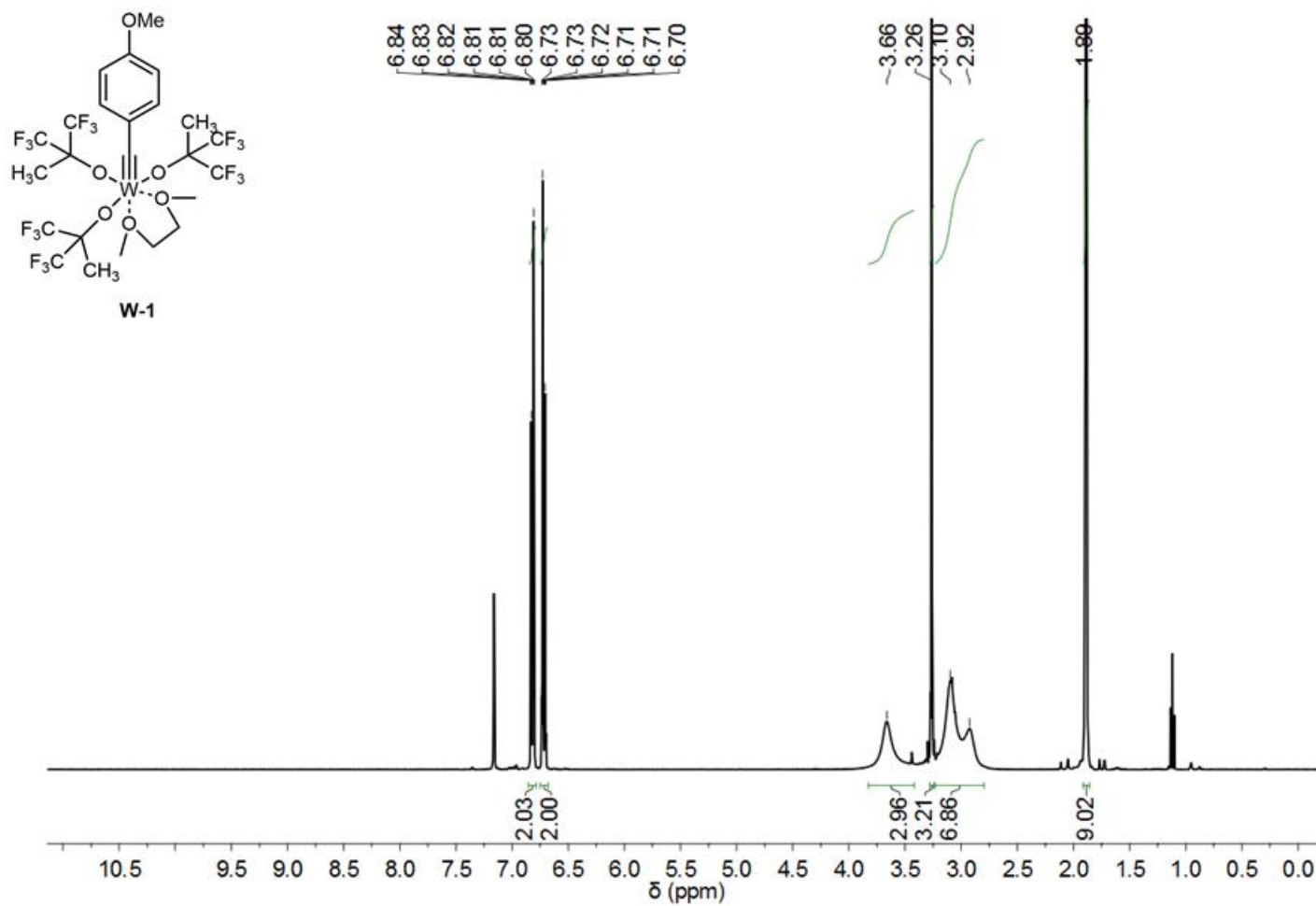


Abbildung 243: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ (**W-1**) in C_6D_6 .

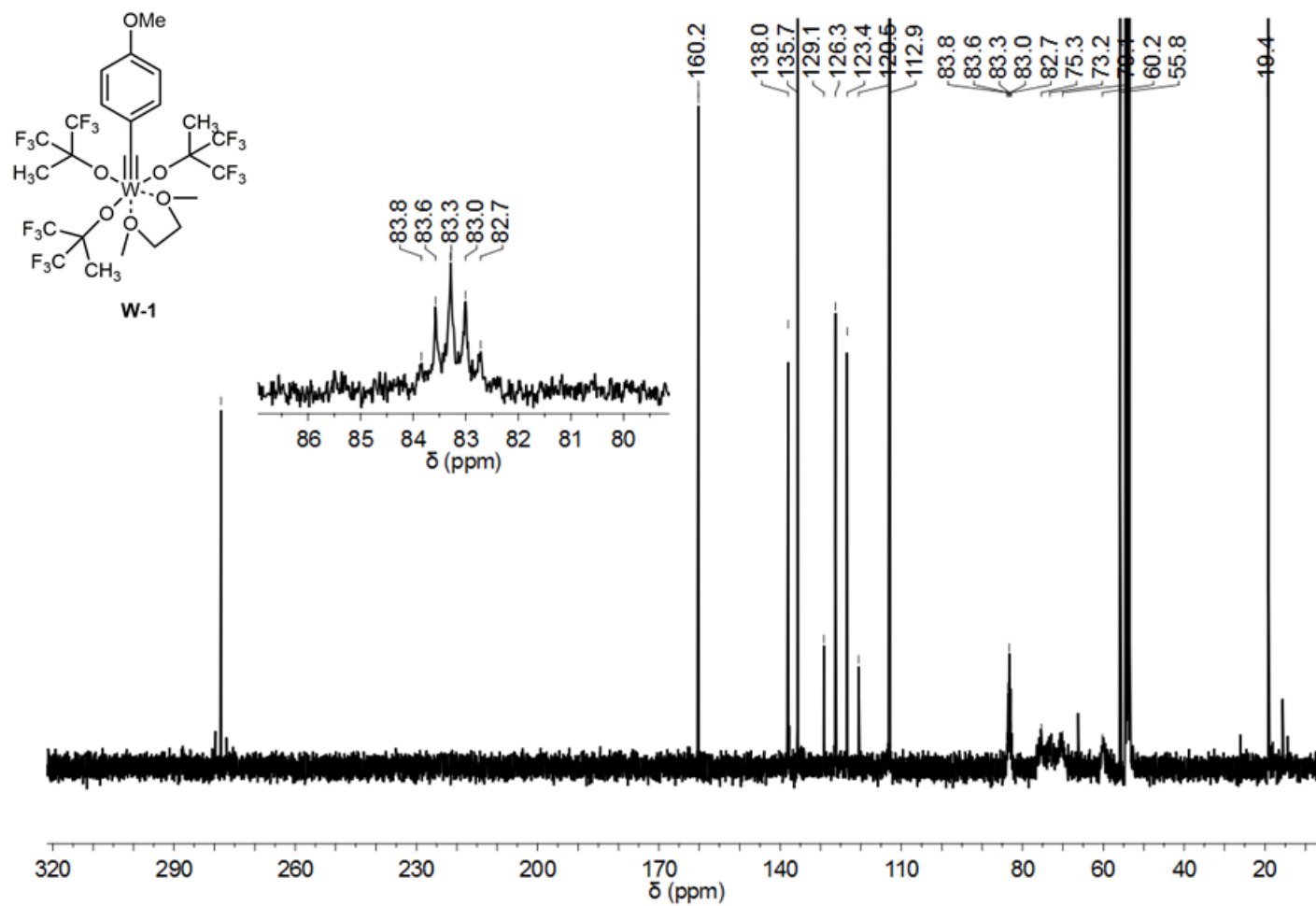


Abbildung 244: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_3\text{-DME}$ (**W-1**) in CD_2Cl_2 .

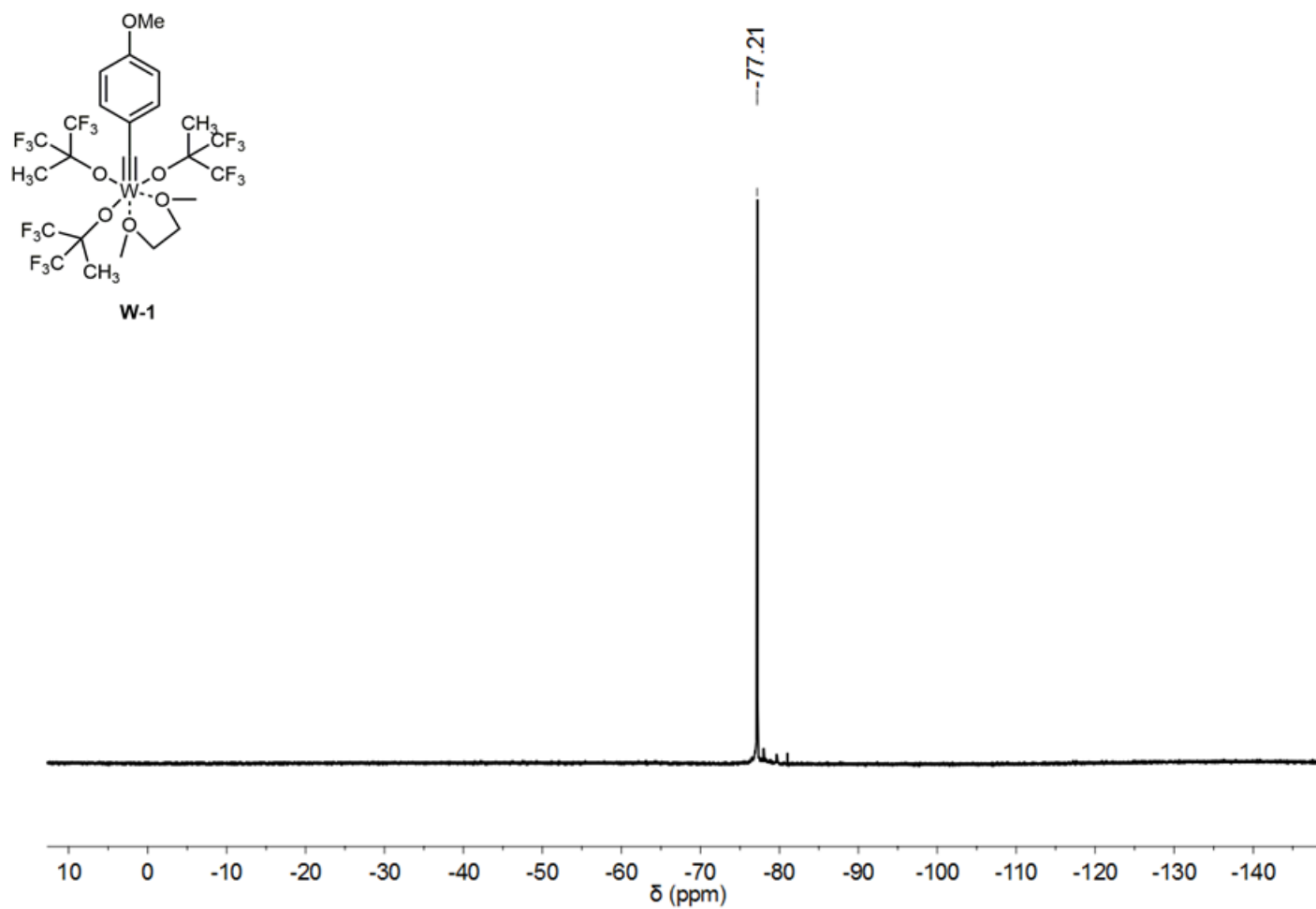


Abbildung 245: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ (**W-1**) in C_6D_6 .

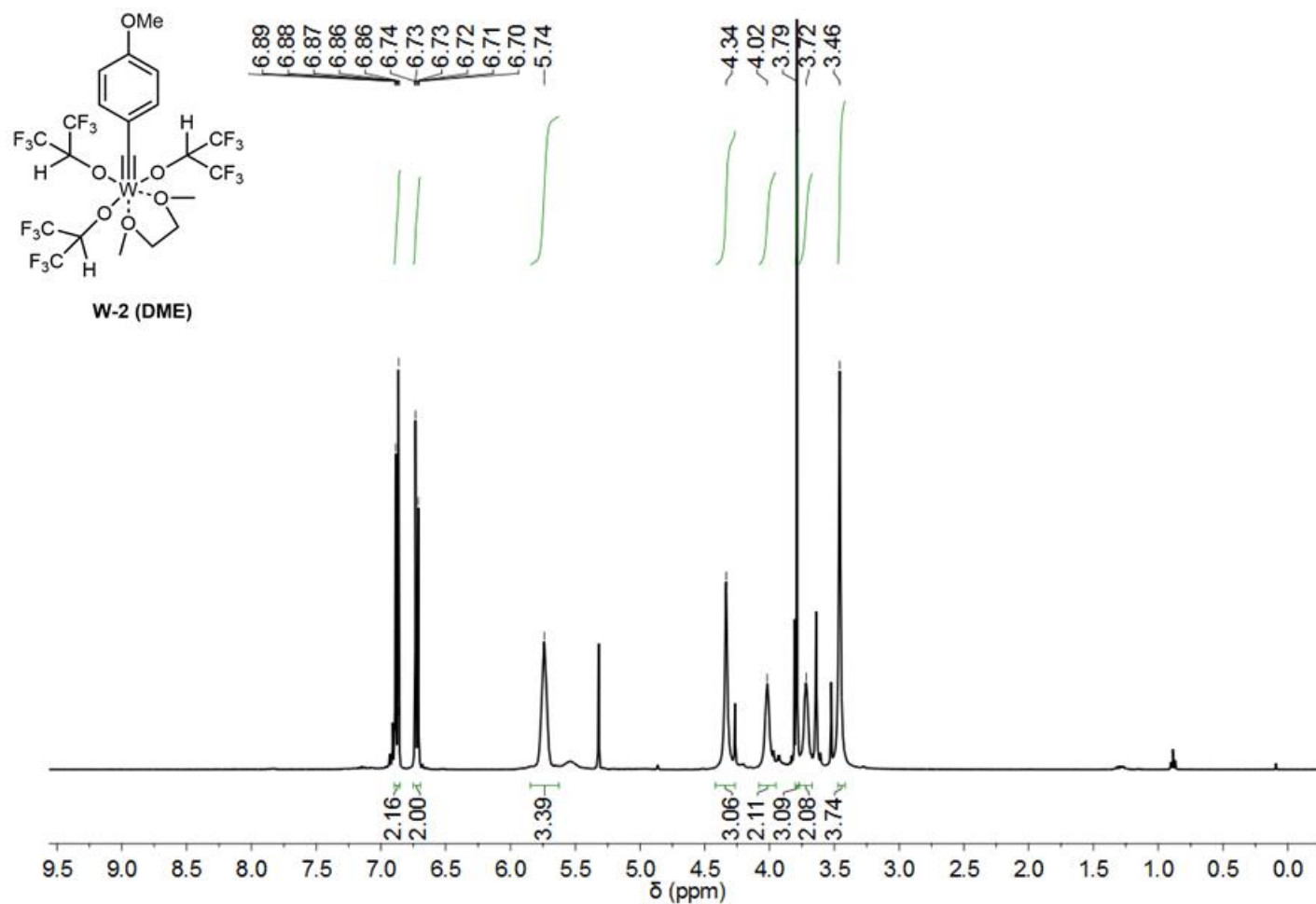


Abbildung 246: ¹H NMR Spektrum von $W\equiv C_6H_4-p-O Me(OCH(CF_3)_2)_3 \cdot DME$ (**W-2(DME)**) in CD₂Cl₂.

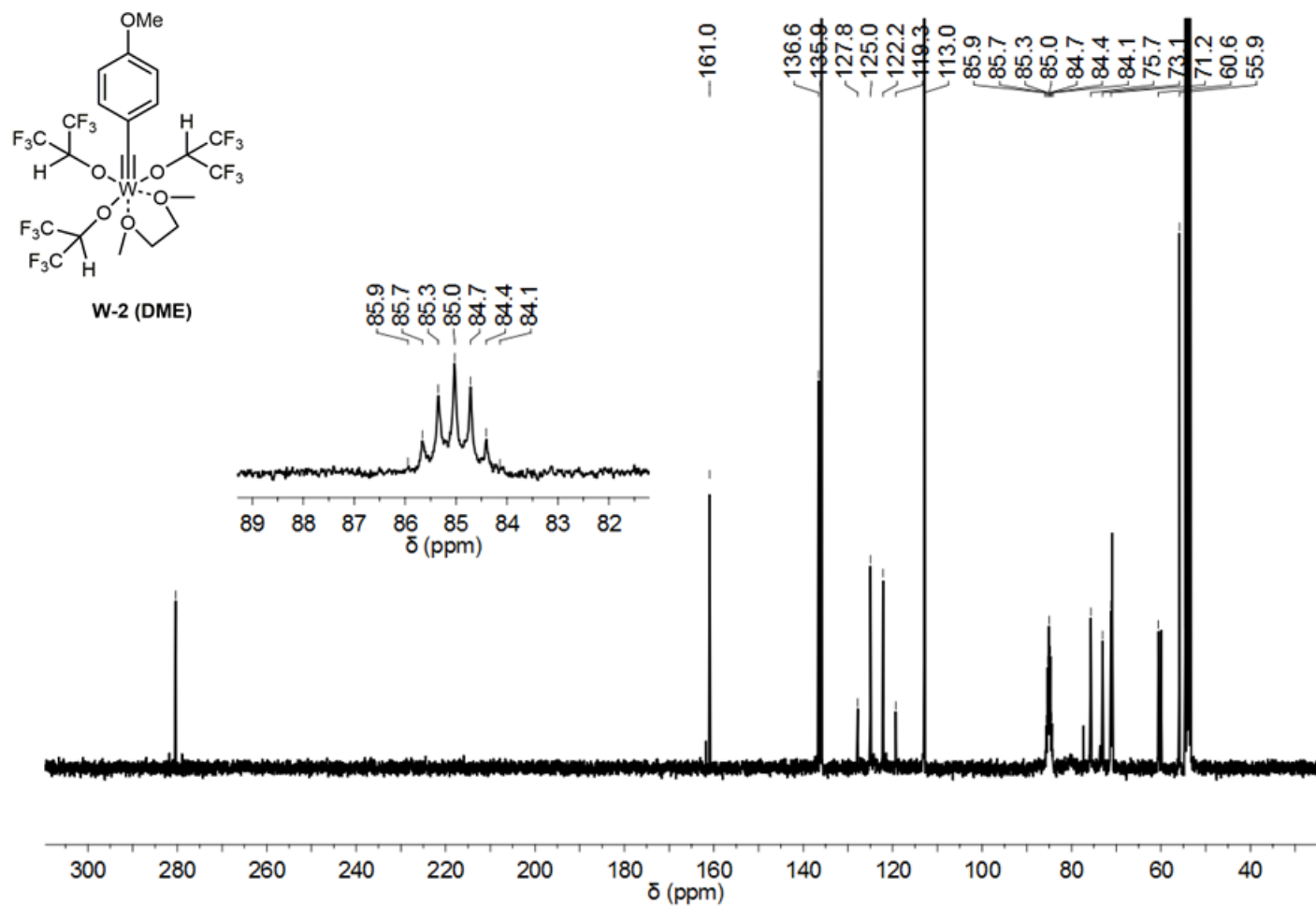


Abbildung 247: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ (**W-2(DME)**) in CD_2Cl_2 .

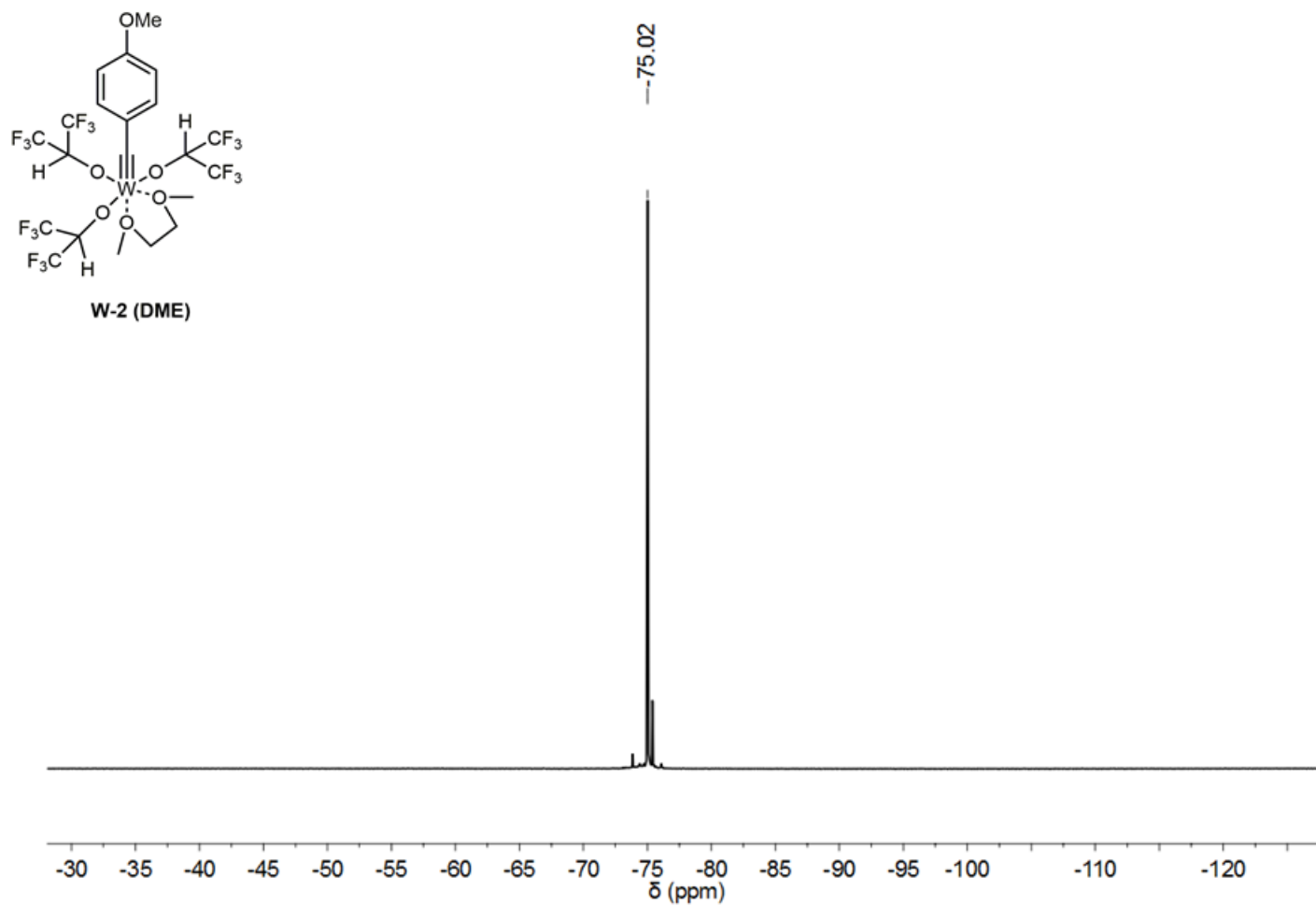


Abbildung 248: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{DME}$ (**W-2(DME)**) in CD_2Cl_2 .

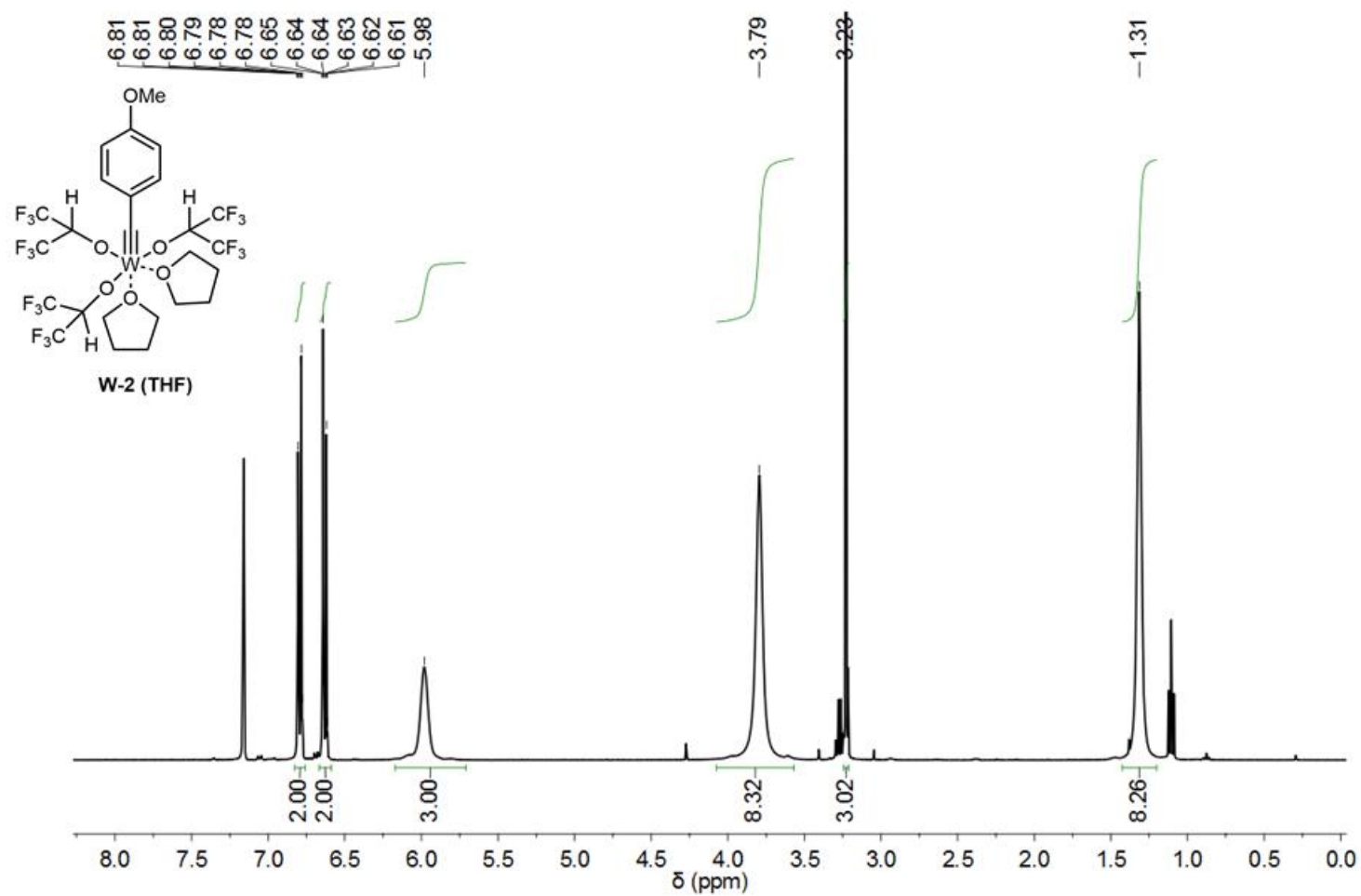


Abbildung 249: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{THF}_2$ (**W-2(THF)**) in C_6D_6 .

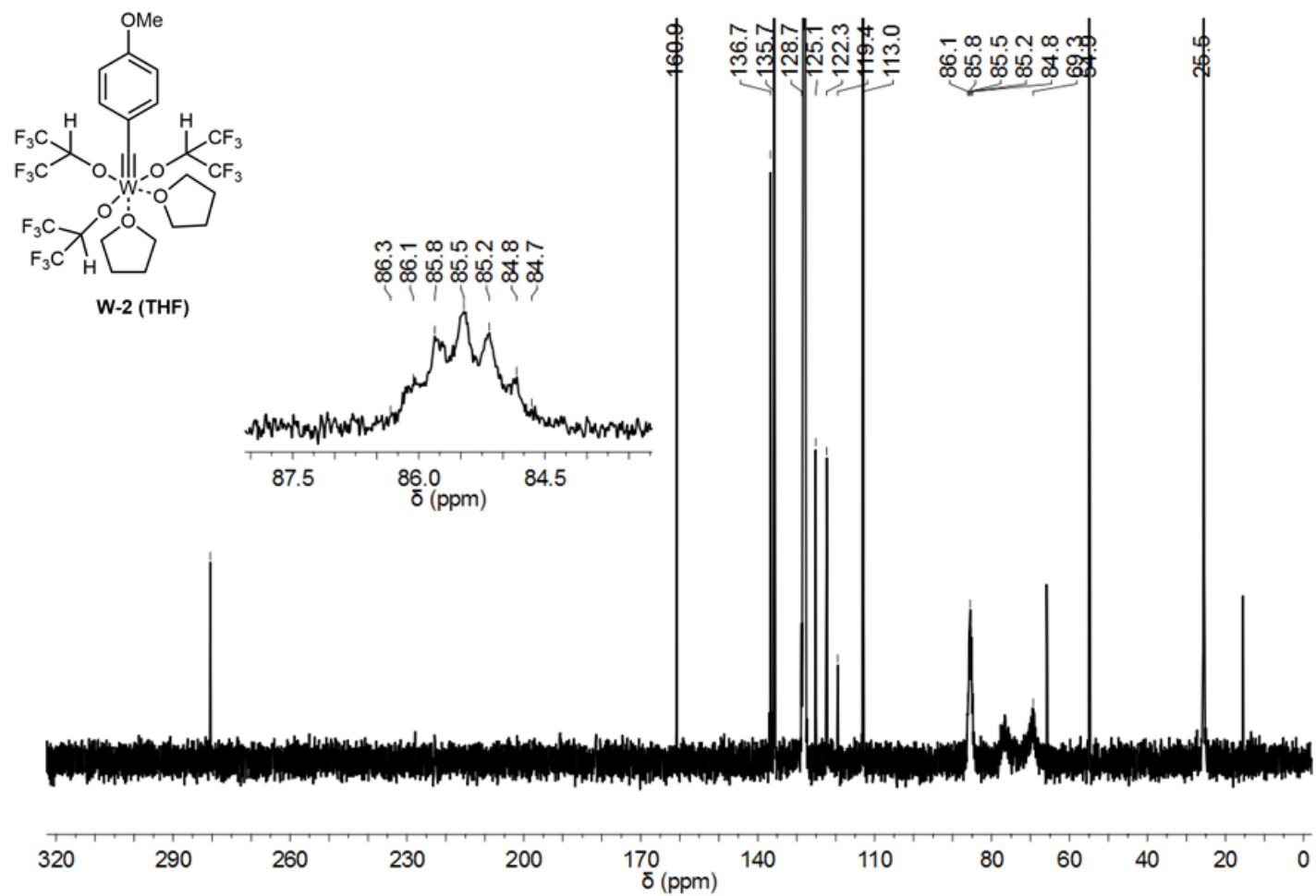


Abbildung 250: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{THF}_2$ (**W-2(THF)**) in C_6D_6 .

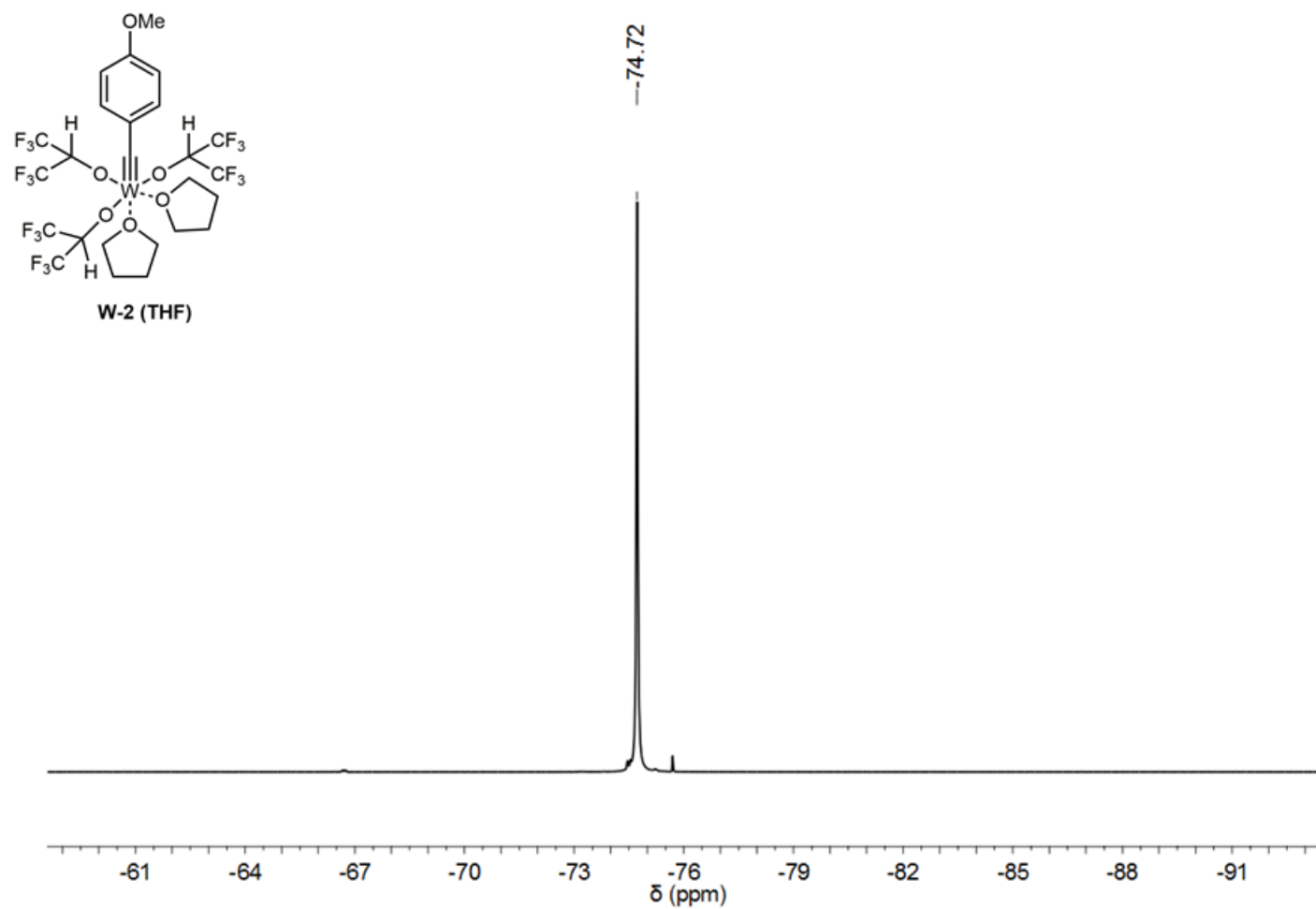


Abbildung 251: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\cdot\text{THF}_2$ (**W-2(THF)**) in C_6D_6 .

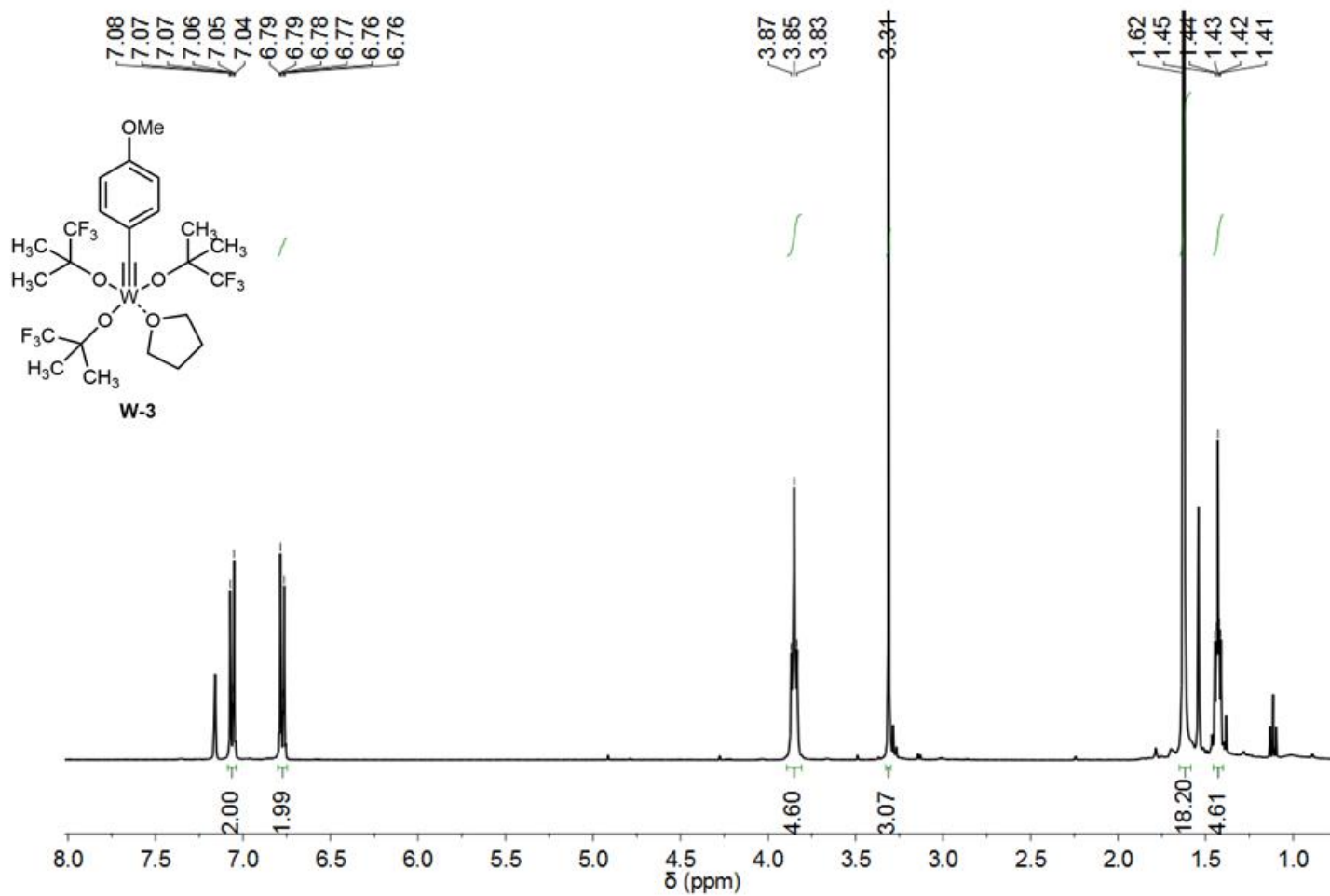


Abbildung 252: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)_3\cdot\text{THF}$ (**W-3**) in C_6D_6 .

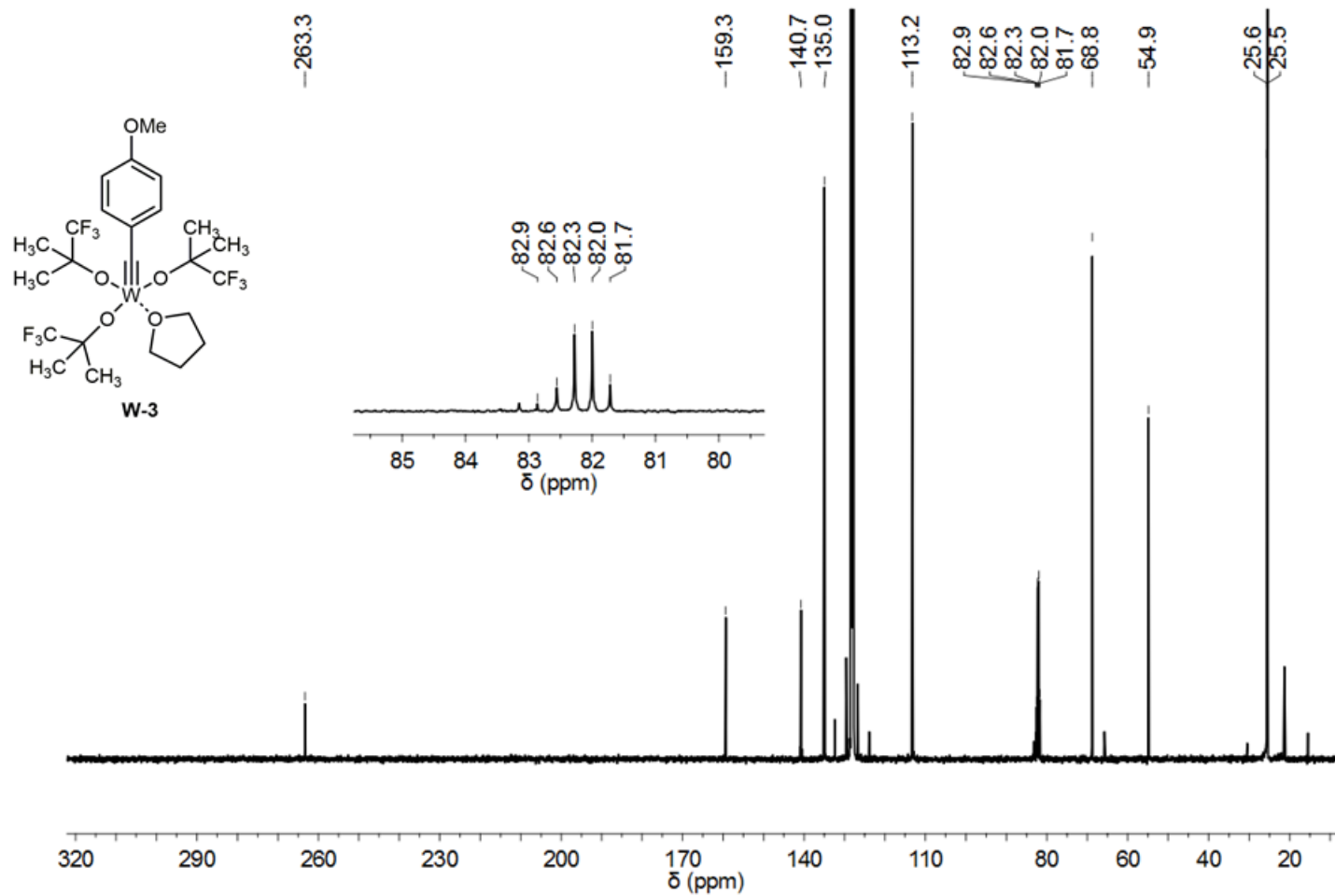


Abbildung 253: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)_3\cdot\text{THF}$ (**W-3**) in C_6D_6 .

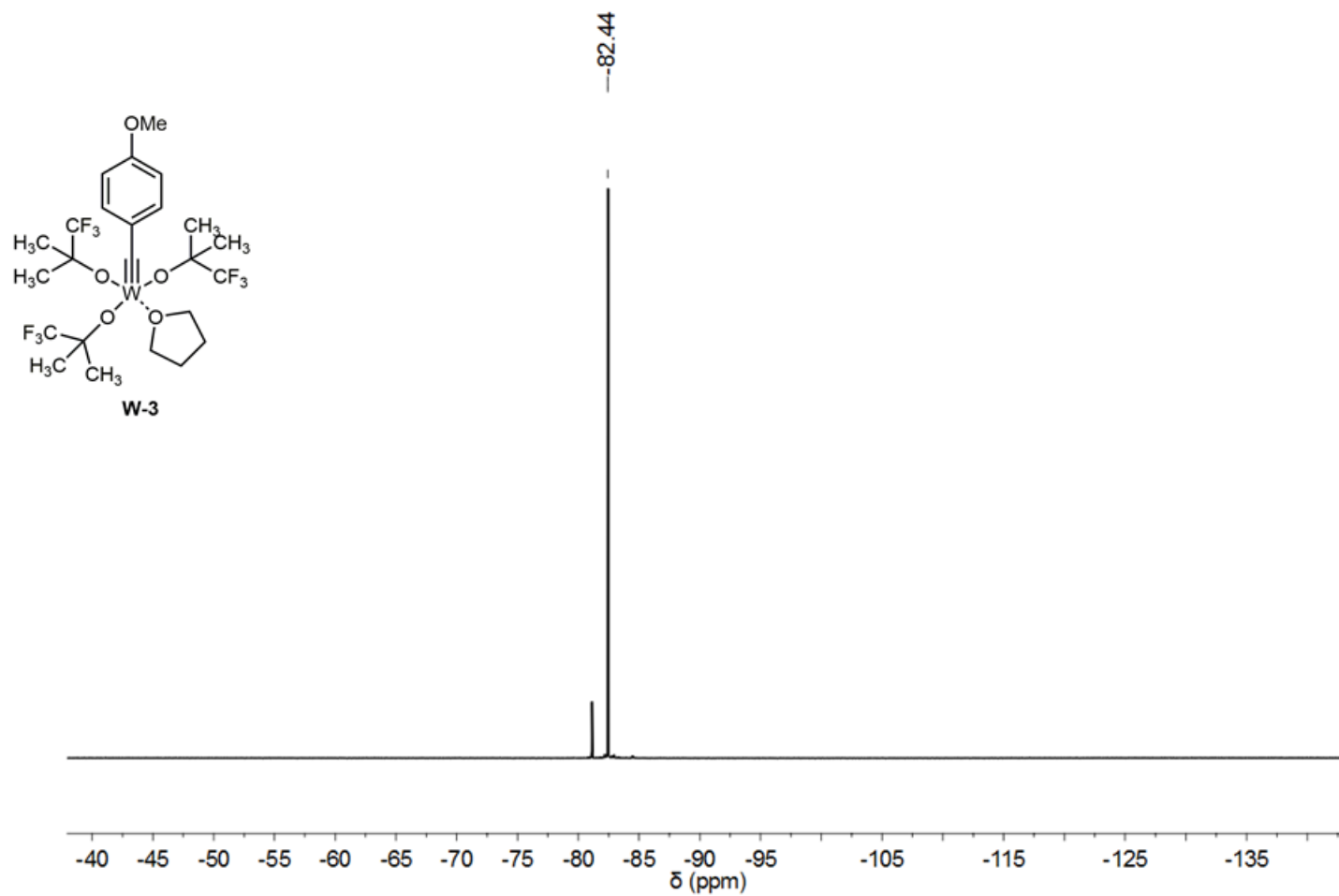


Abbildung 254: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)_3\cdot\text{THF}$ (**W-3**) in C_6D_6 .

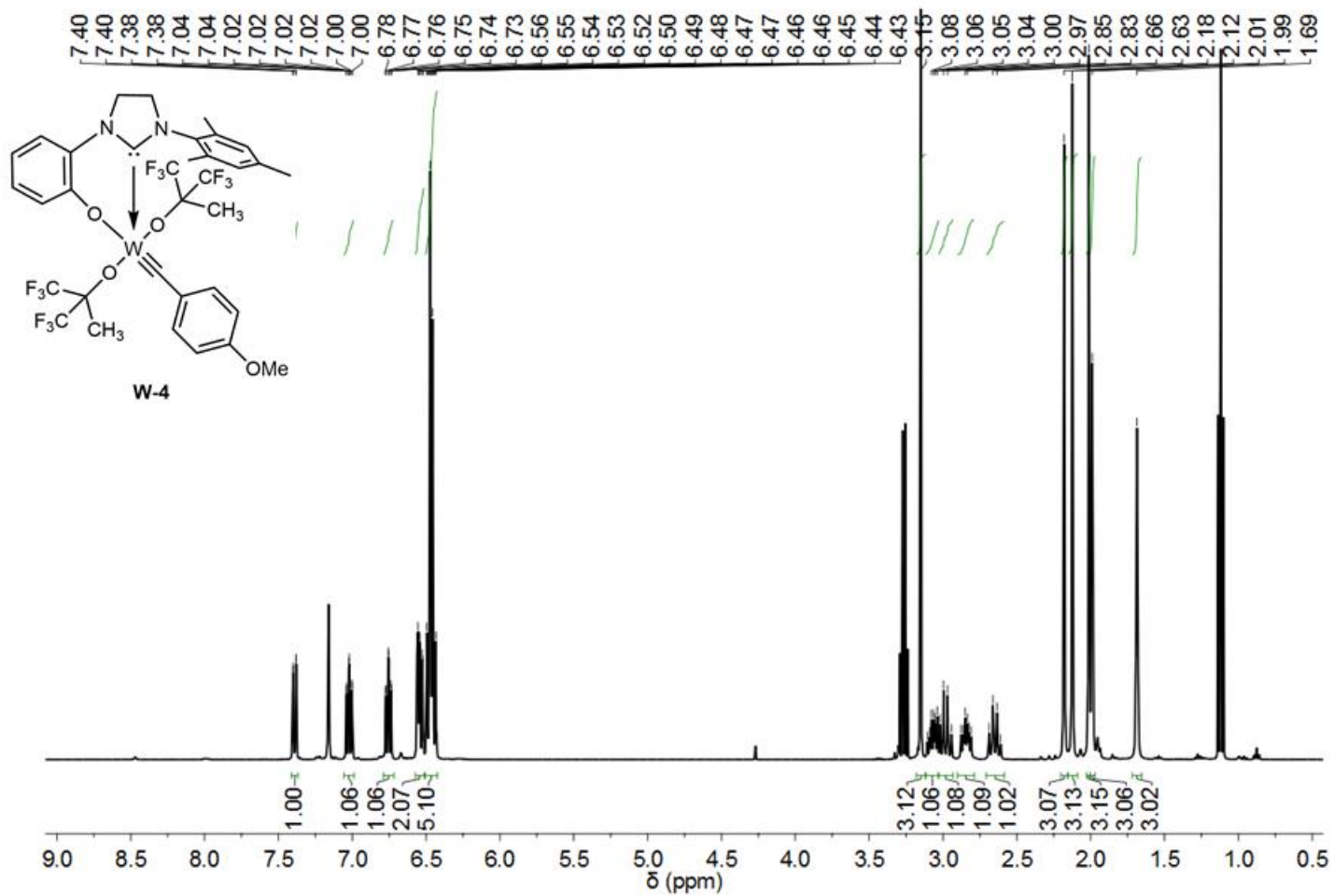


Abbildung 255: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL}2)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (**W-4**) in C_6D_6 .

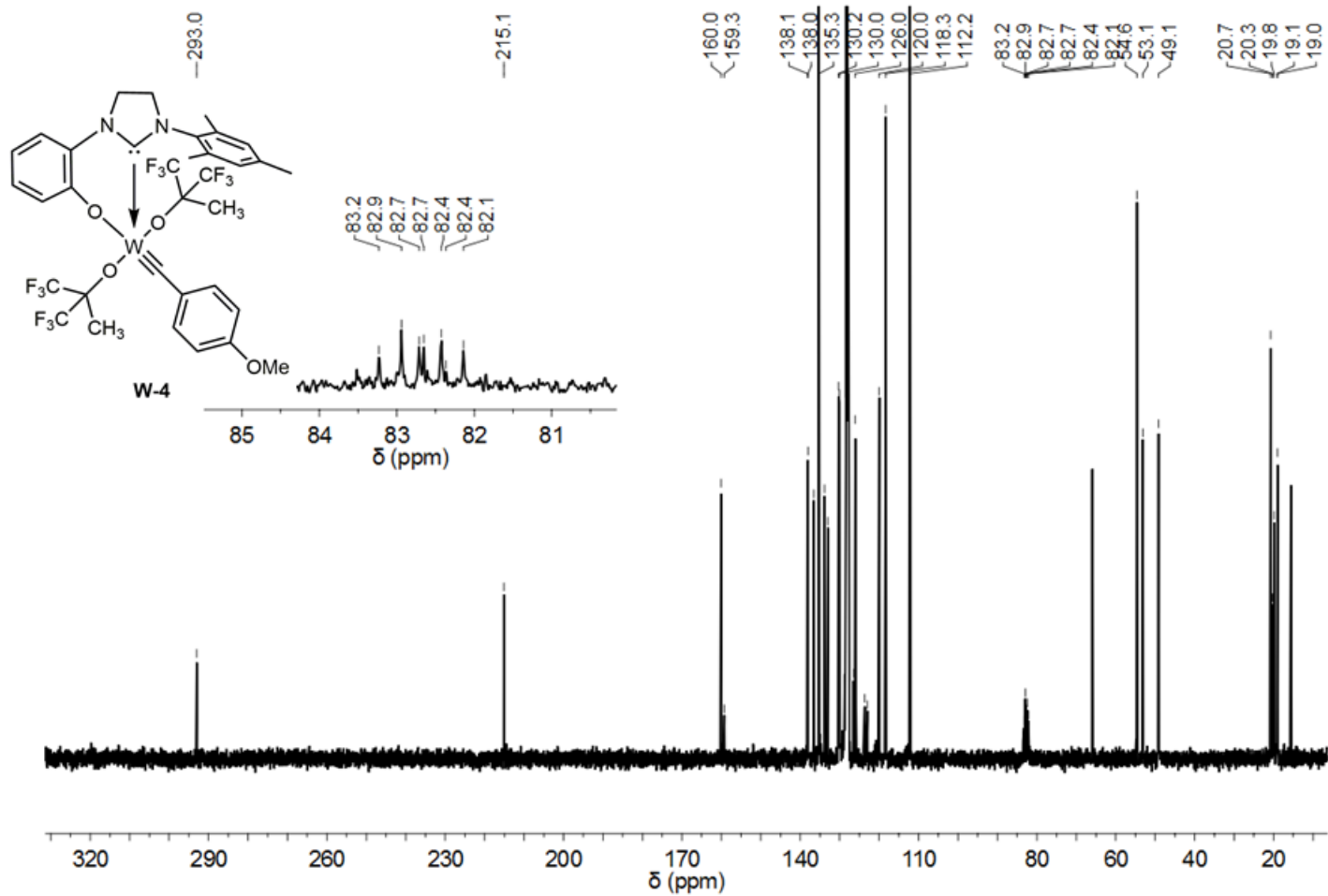


Abbildung 256: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL2)(OCMe(CF}_3)_2)_2$ (**W-4**) in C_6D_6 .

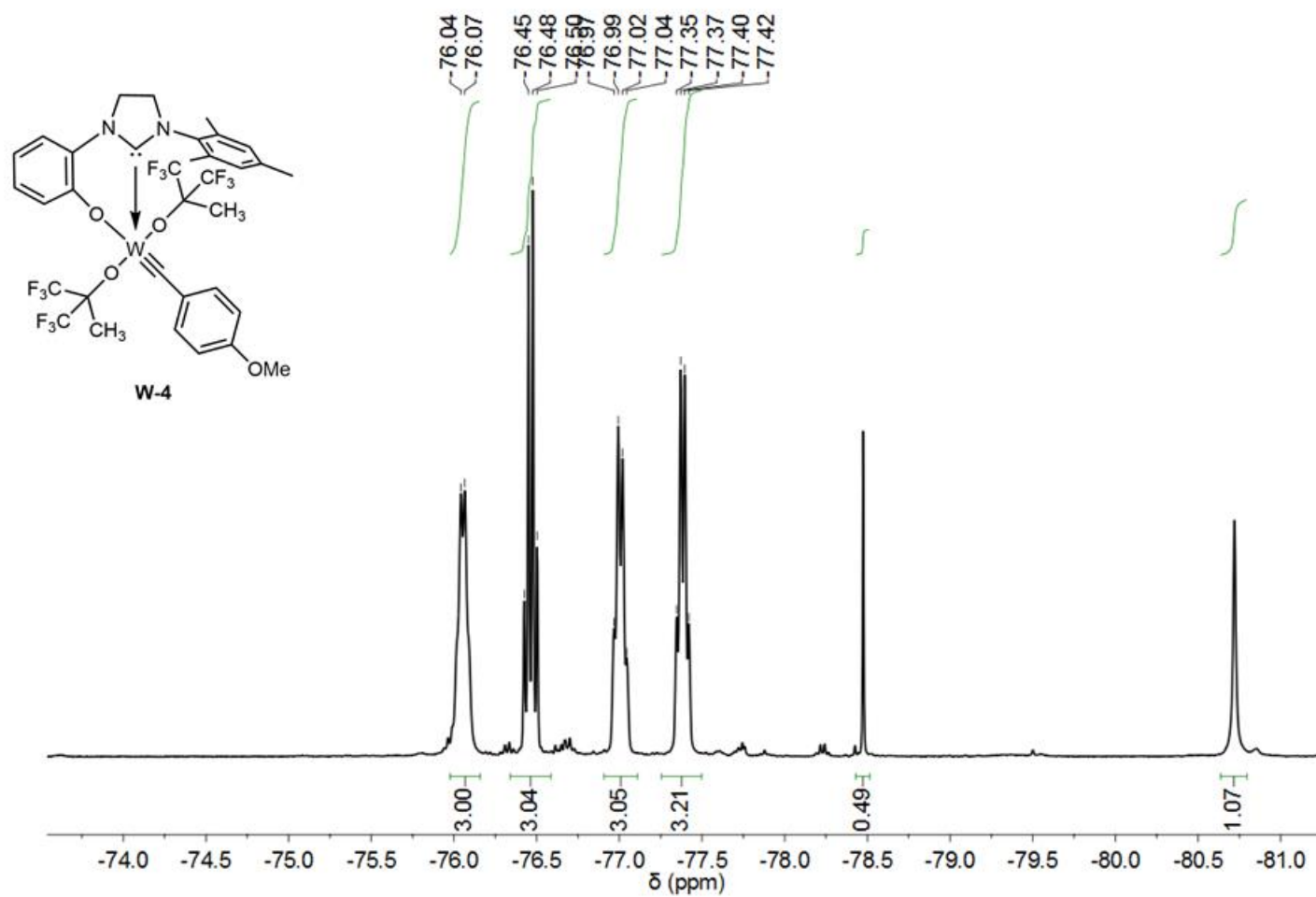


Abbildung 257: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL2)(OCMe(CF}_3)_2)_2$ (**W-4**) in C_6D_6 .

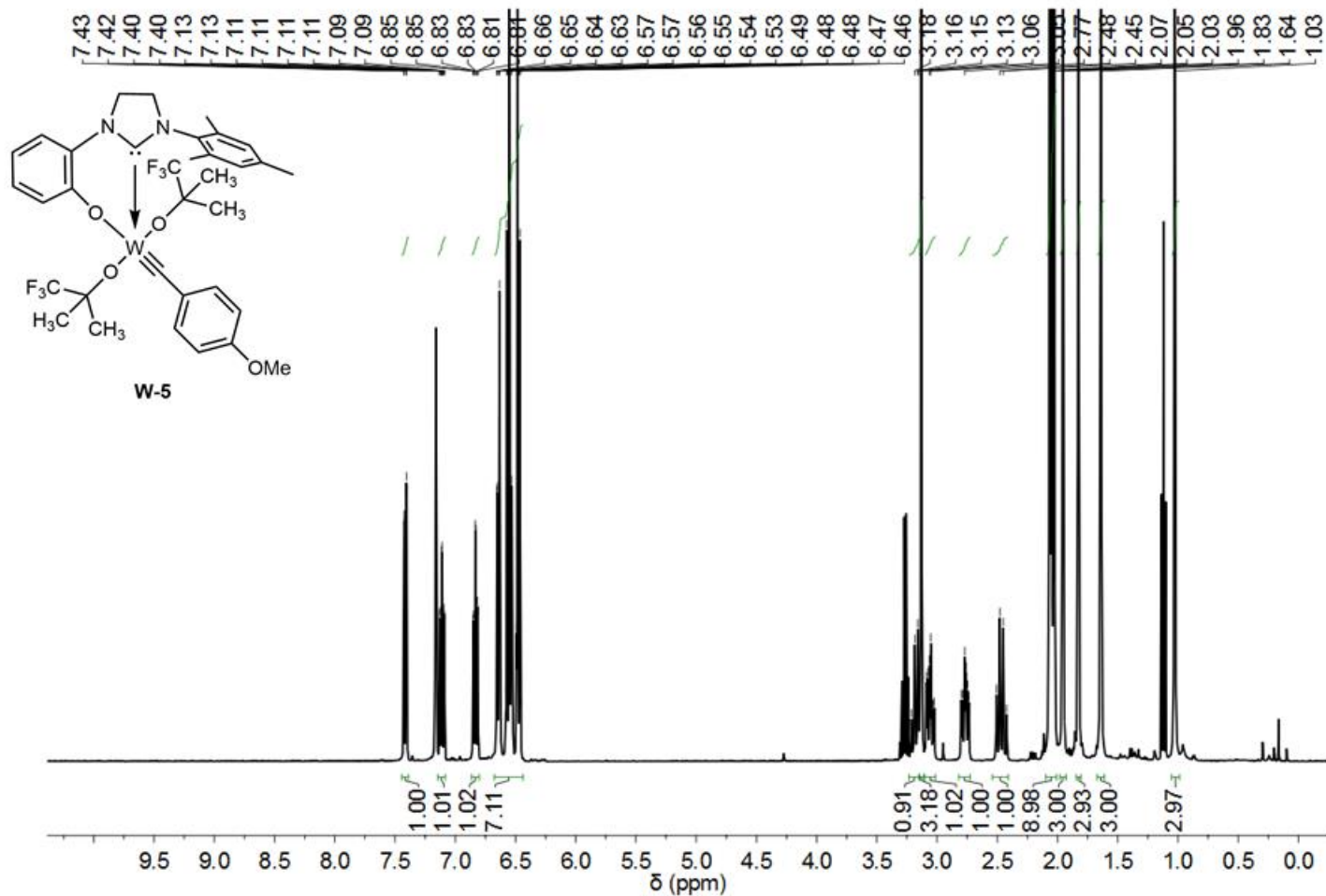


Abbildung 258: ^1H NMR Spektrum von $\text{W}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL2)(OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)_2$ (**W-5**) in C_6D_6 .

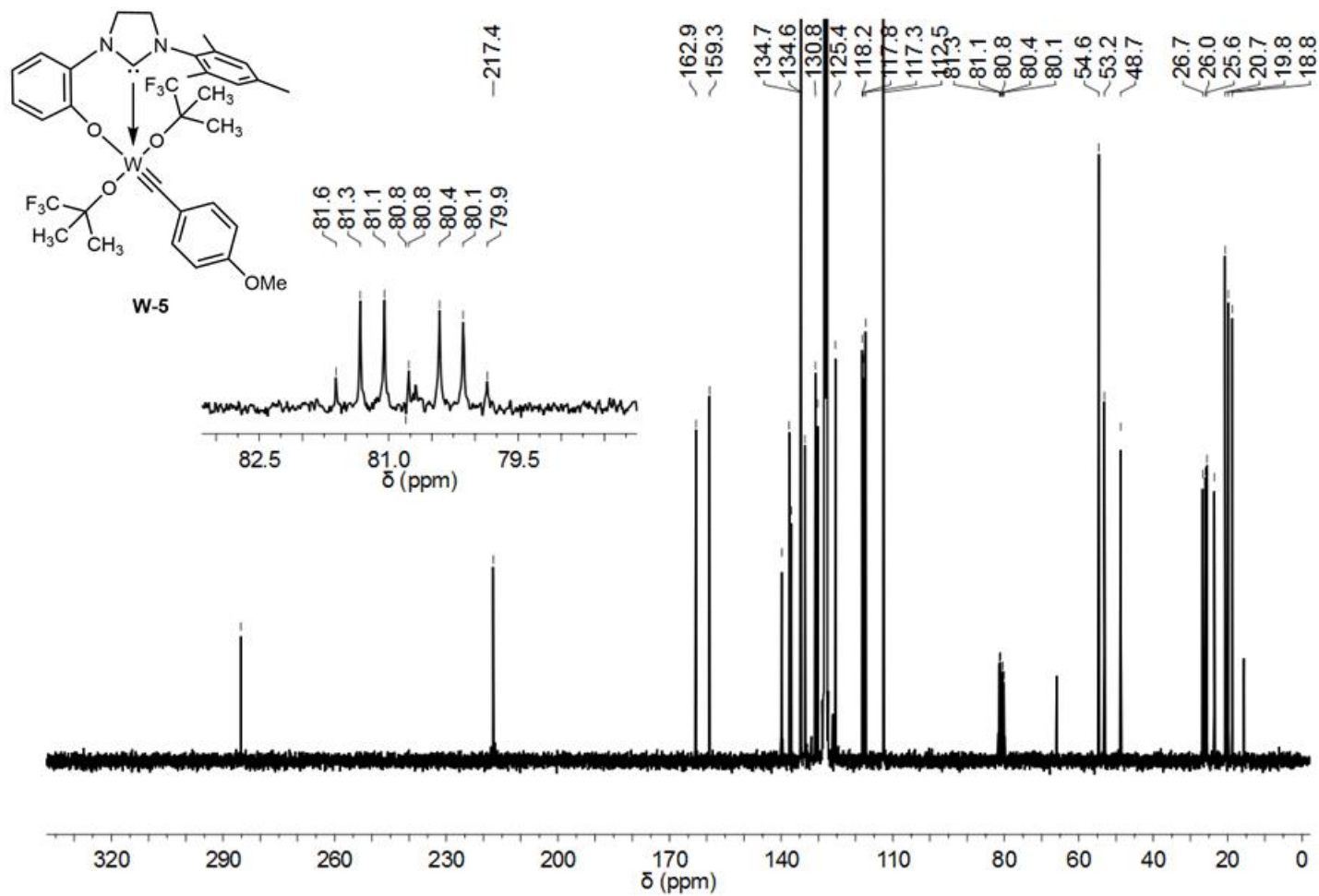


Abbildung 259: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL2)(OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)_2$ (**W-5**) in C_6D_6 .

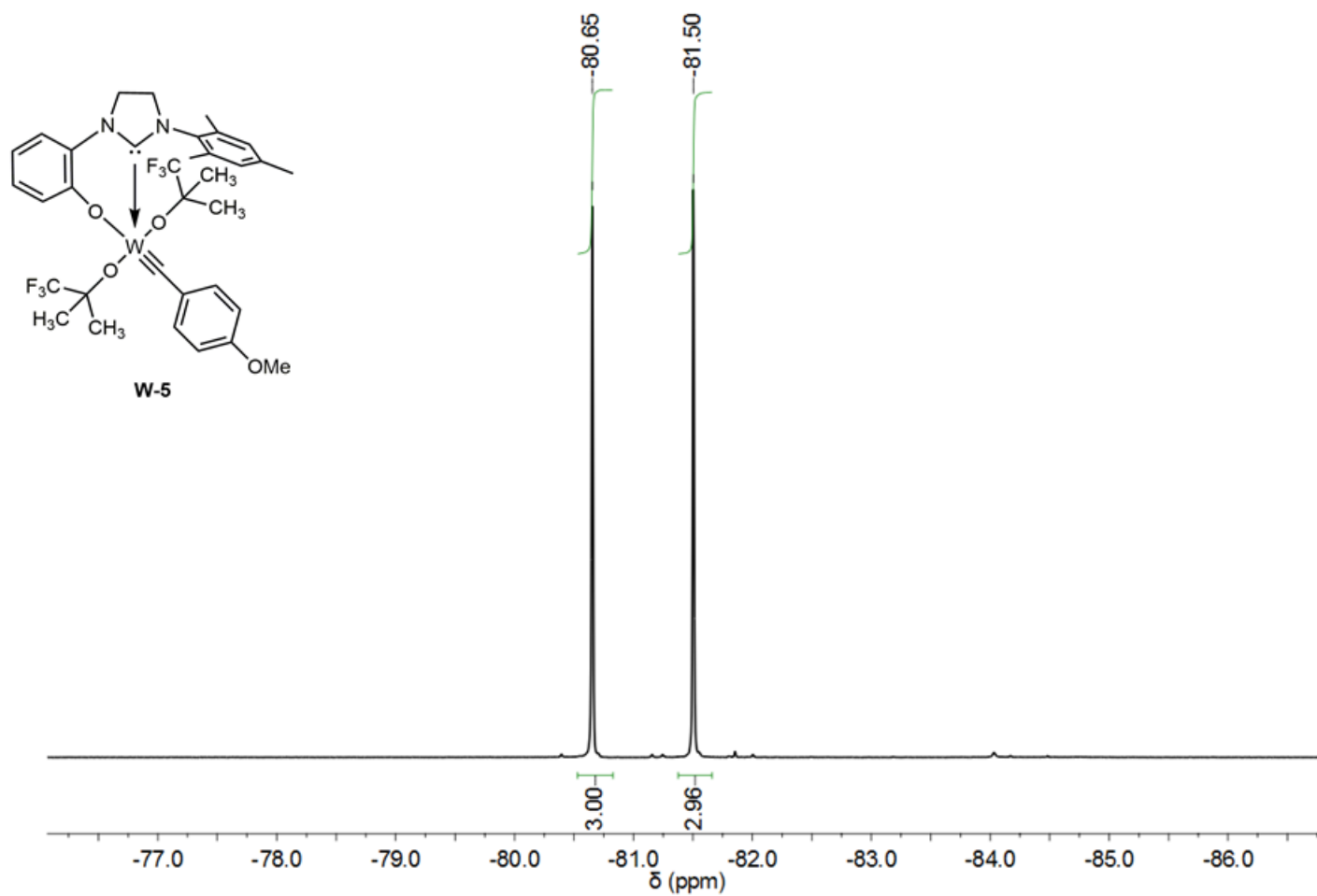


Abbildung 260: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL2)(OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2)_2$ (**W-5**) in C_6D_6 .

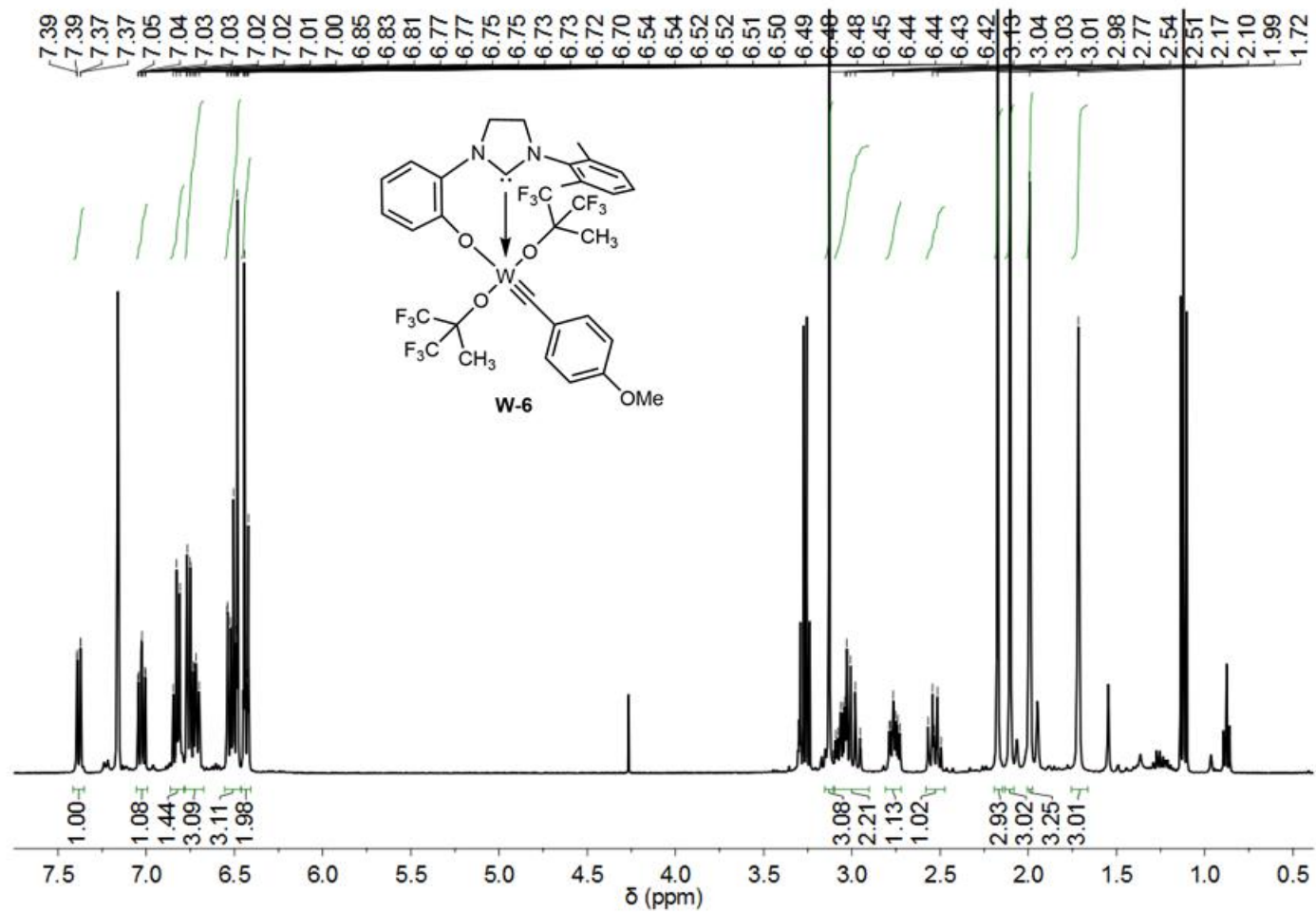


Abbildung 261: ¹H NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL3})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (**W-6**) in C₆D₆.

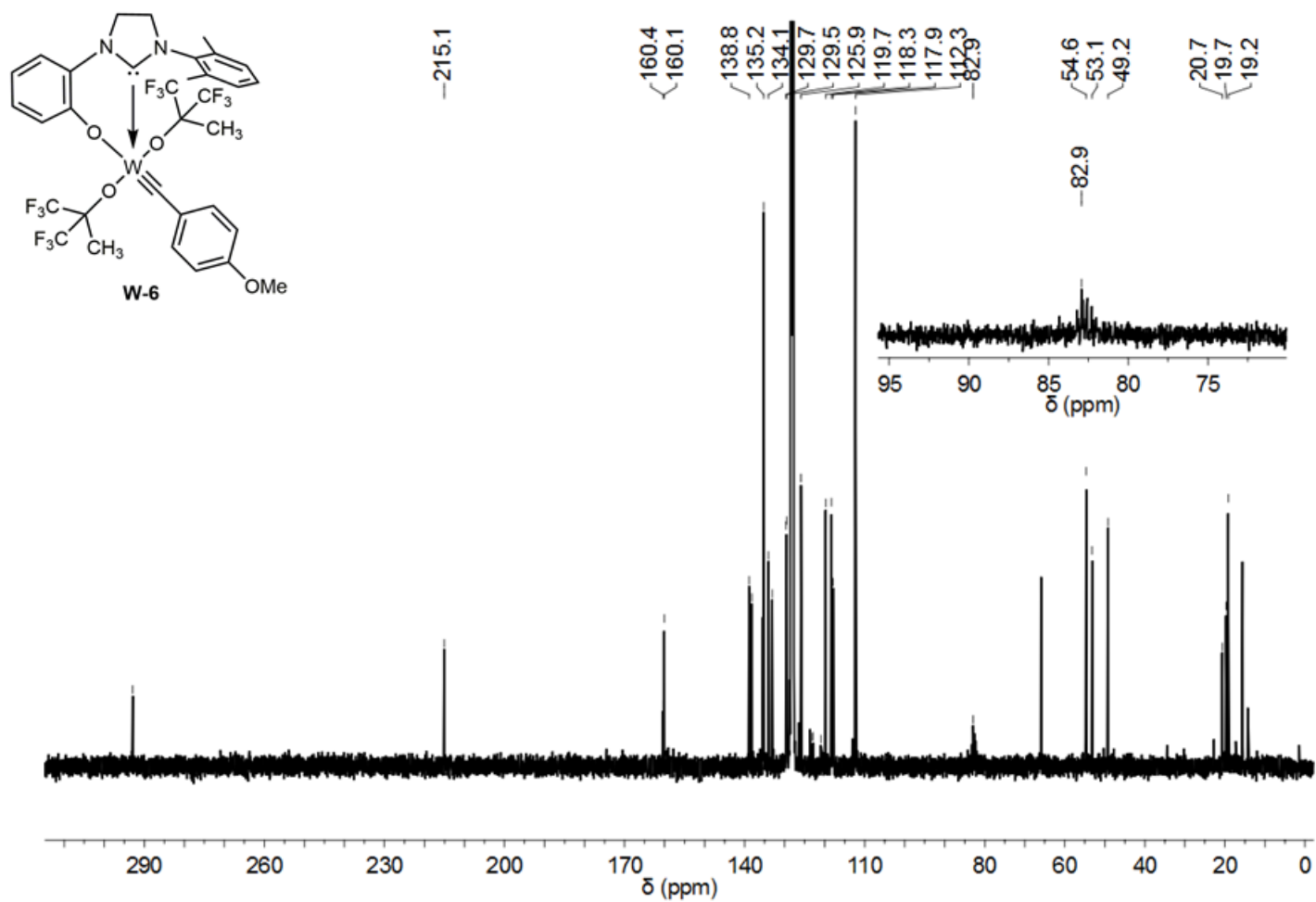


Abbildung 262: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL3)(OCMe(CF}_3)_2)_2$ (**W-6**) in C_6D_6 .

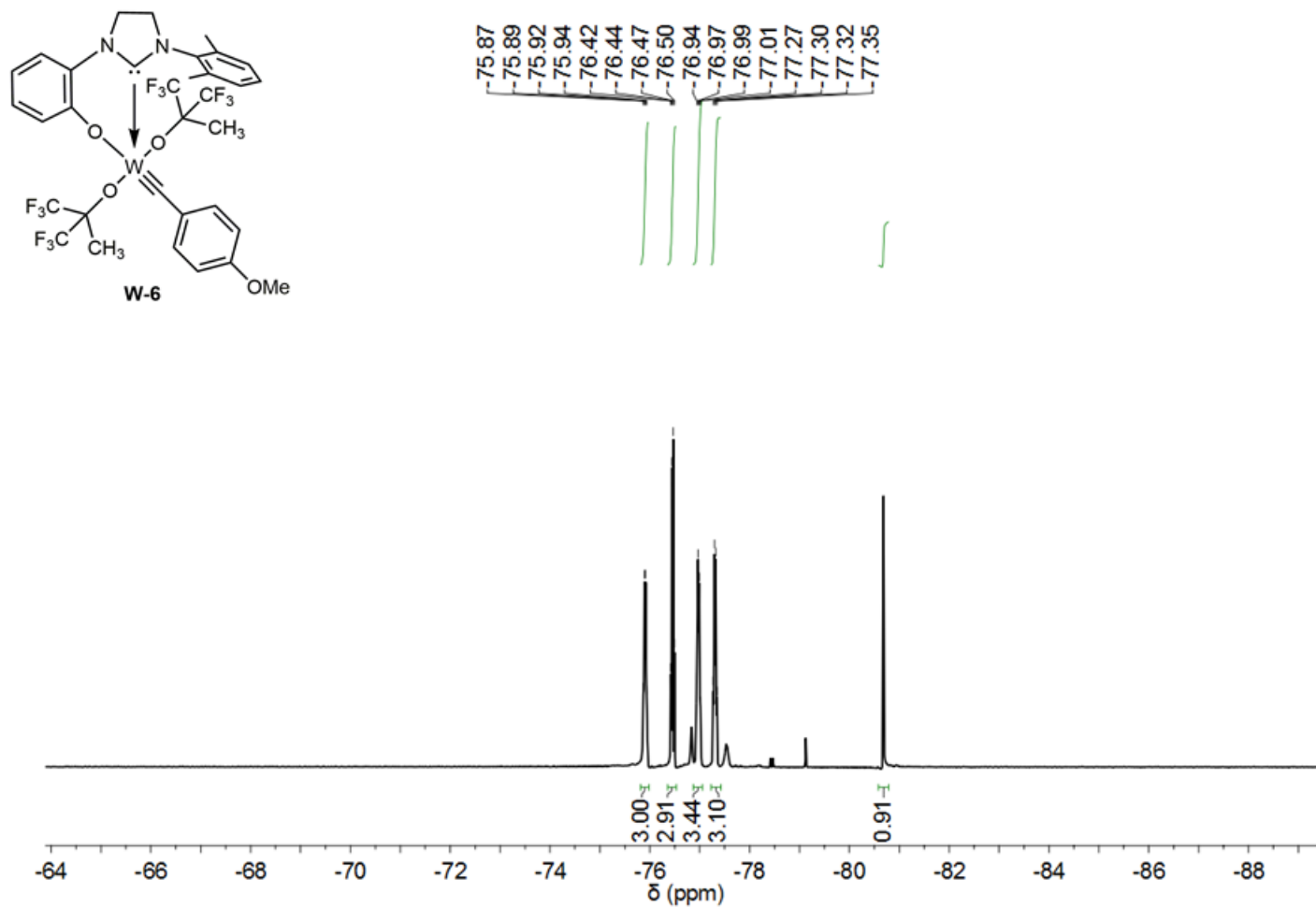


Abbildung 263: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL3})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (**W-6**) in C_6D_6 .

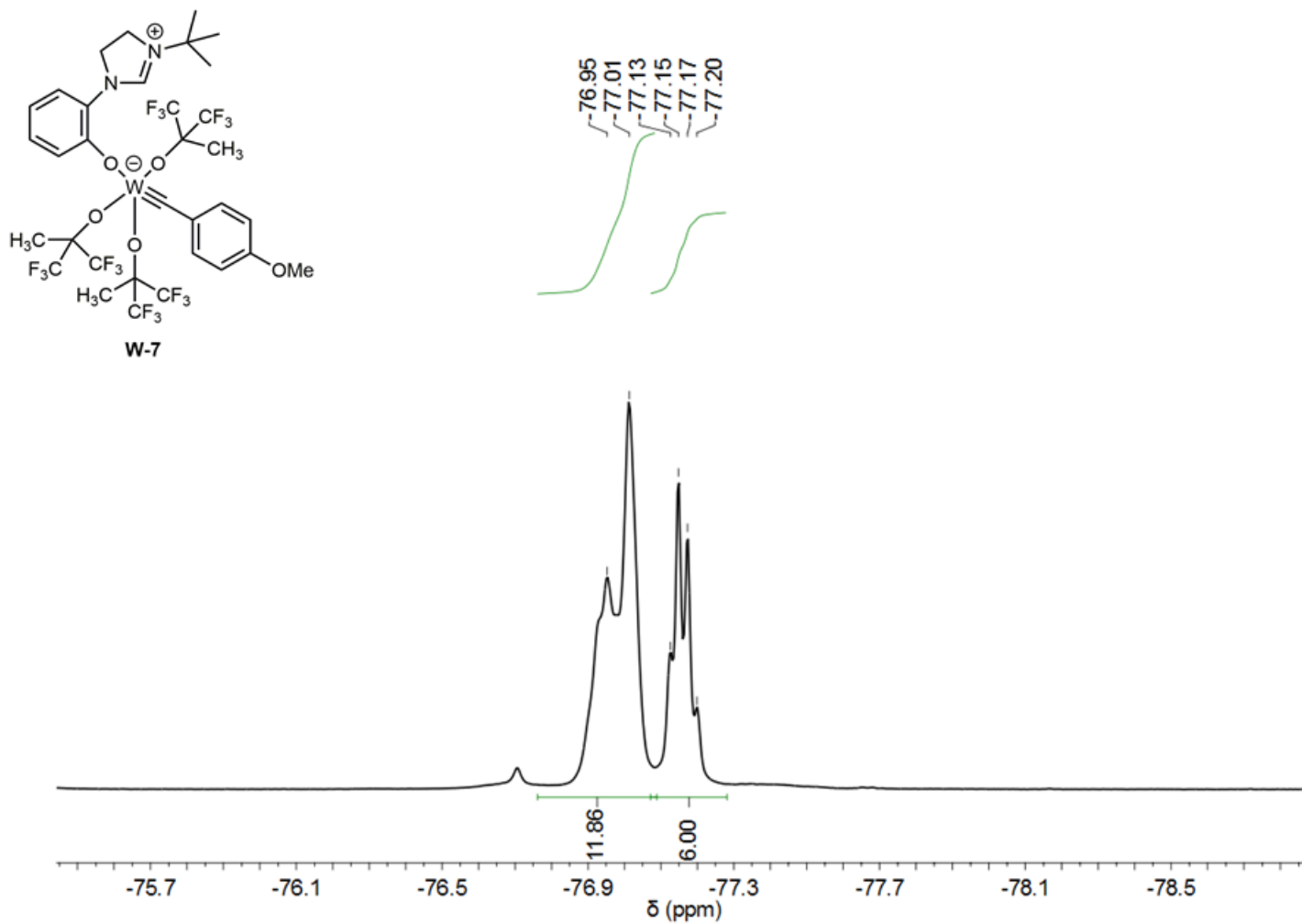


Abbildung 264: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL4-H)(OCMe(CF}_3)_2)_3$ (**W-7**) in C_6D_6 .

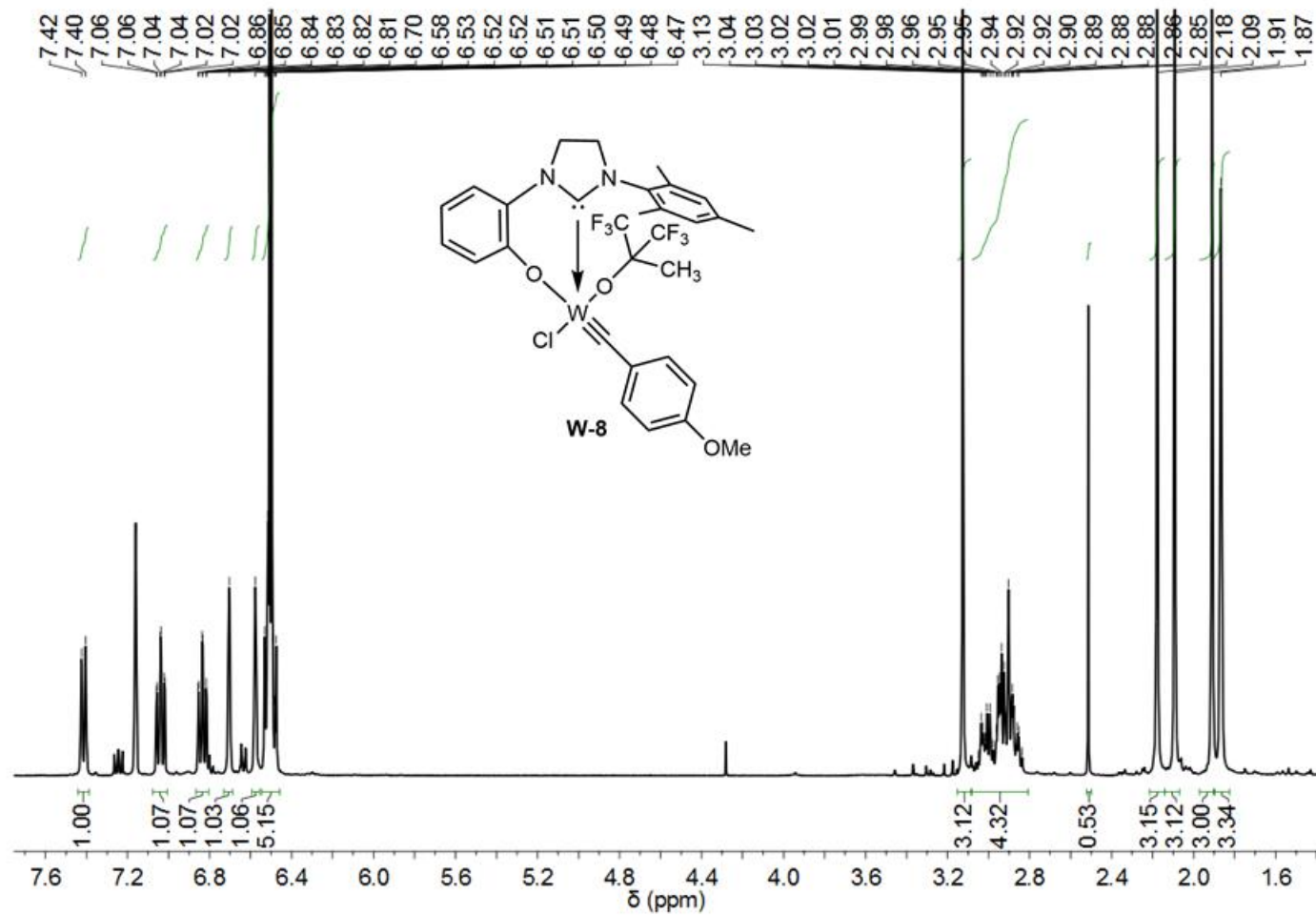


Abbildung 265: ^1H NMR Spektrum von $\text{WCl}\equiv\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe(OL2)(OCMe(CF}_3)_2)$ (**W-8**) in C_6D_6 .

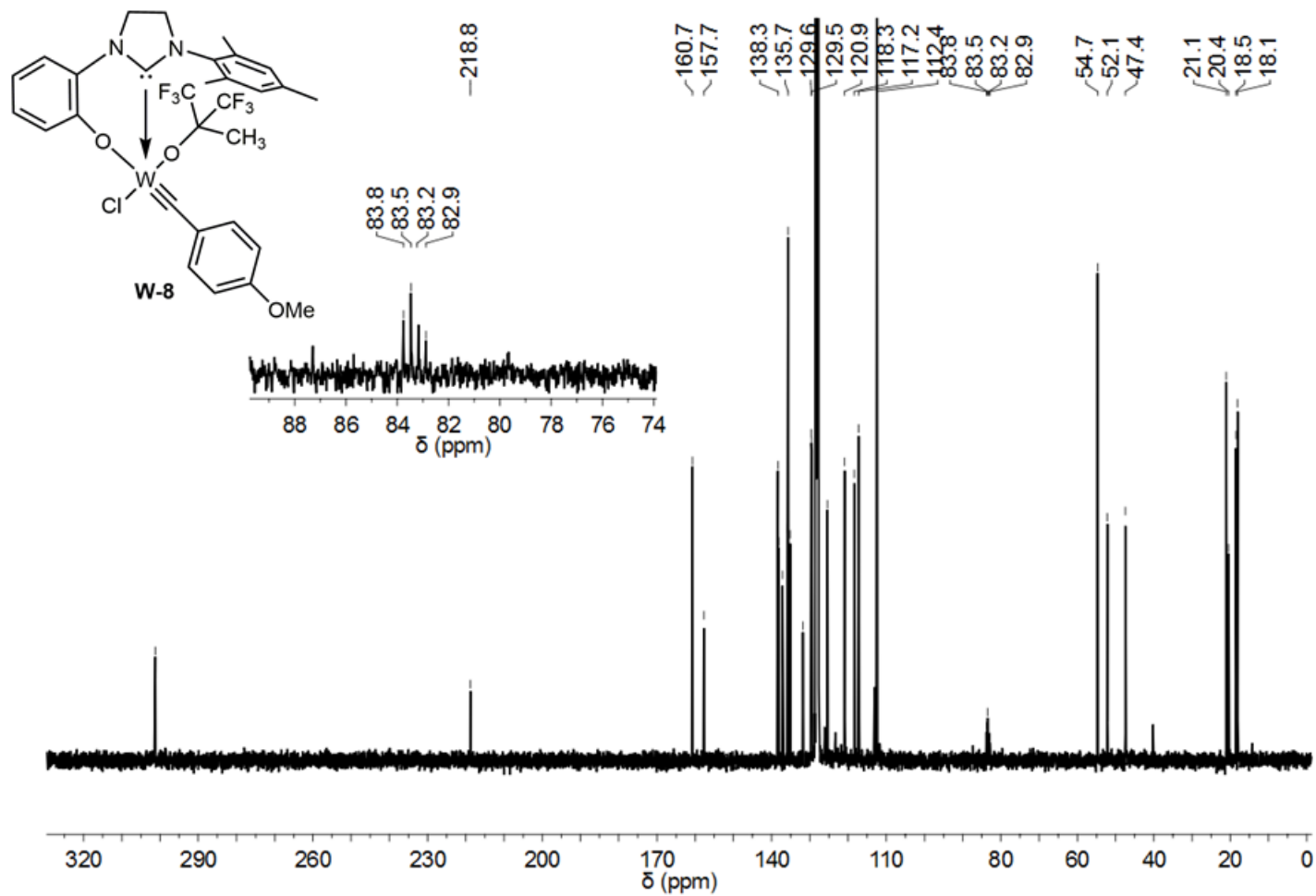


Abbildung 266: ^{13}C NMR Spektrum von $\text{WCl}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL2})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)$ (**W-8**) in C_6D_6 .

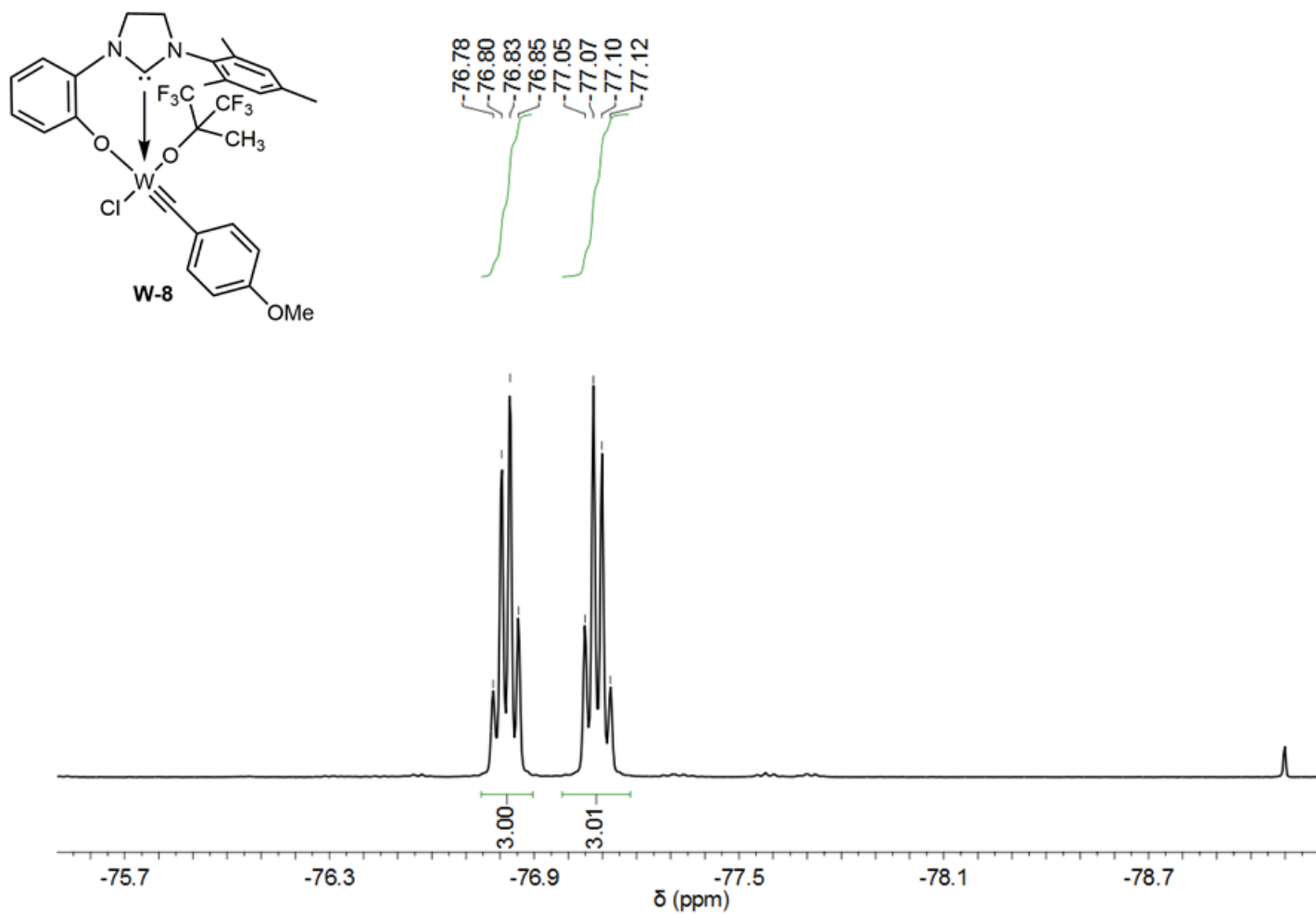


Abbildung 267: ^{19}F NMR Spektrum von $\text{WCl}=\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}(\text{OL2})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)$ (**W-8**) in C_6D_6 .

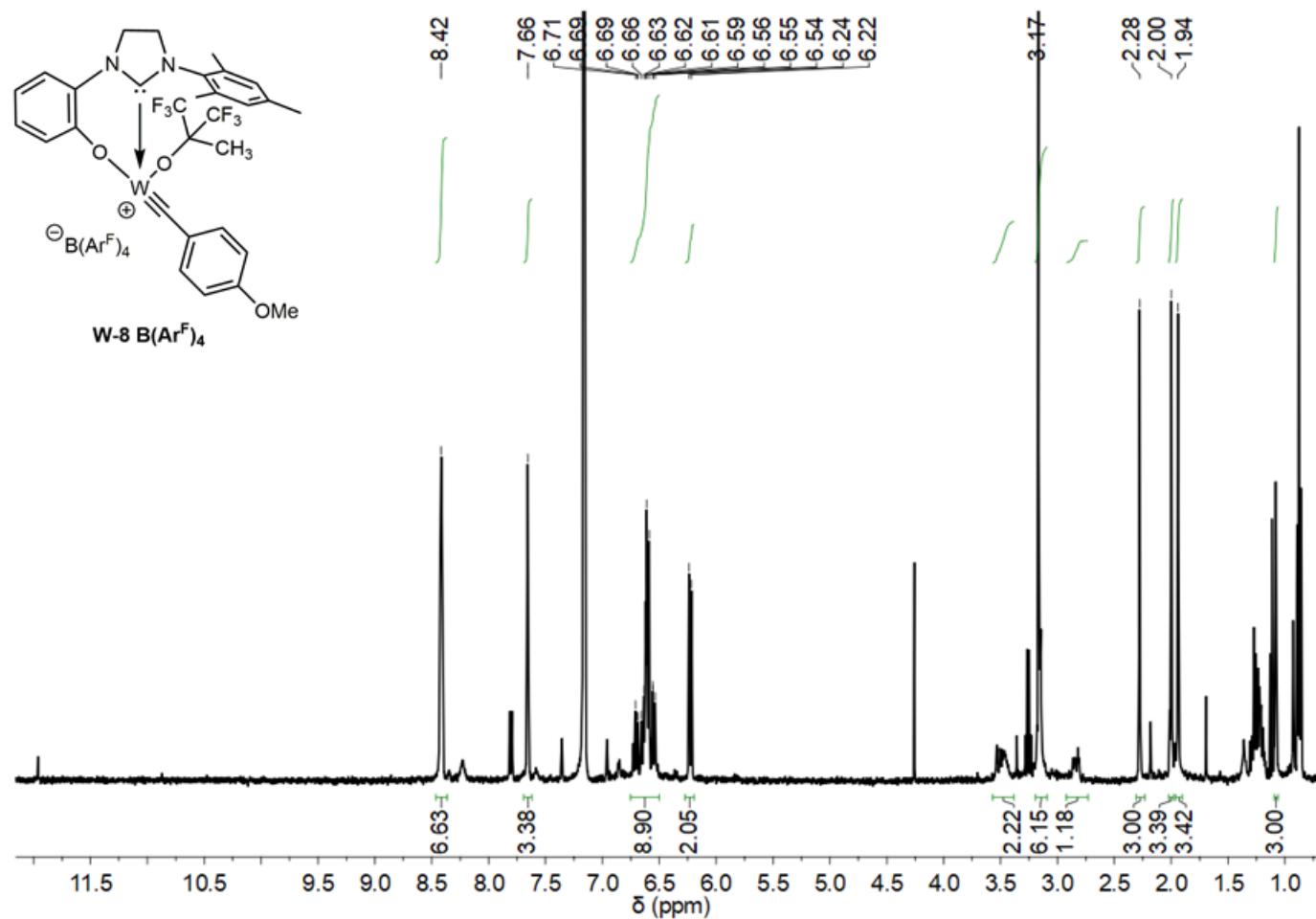


Abbildung 268: ¹H NMR Spektrum des kationischen Komplexes **W-8 B(Ar^F)₄** in C₆D₆ (Rohprodukt).

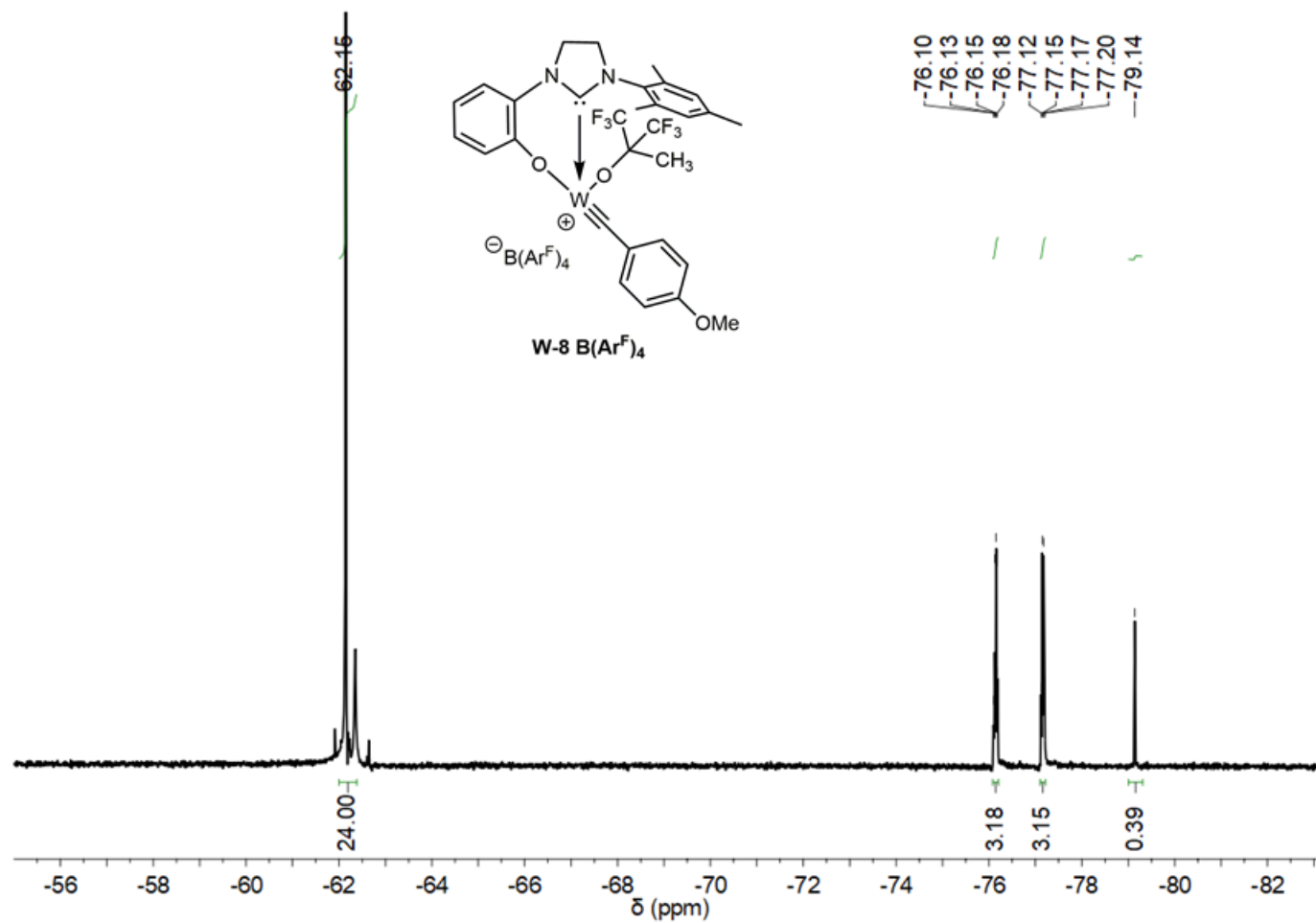


Abbildung 269: ^{19}F NMR Spektrum des kationischen Komplexes **W-8 B(Ar^F)₄** in C_6D_6 (Rohprodukt).

V.4 NMR Spektren der Homo- und Copolymeren (^1H , ^{13}C)

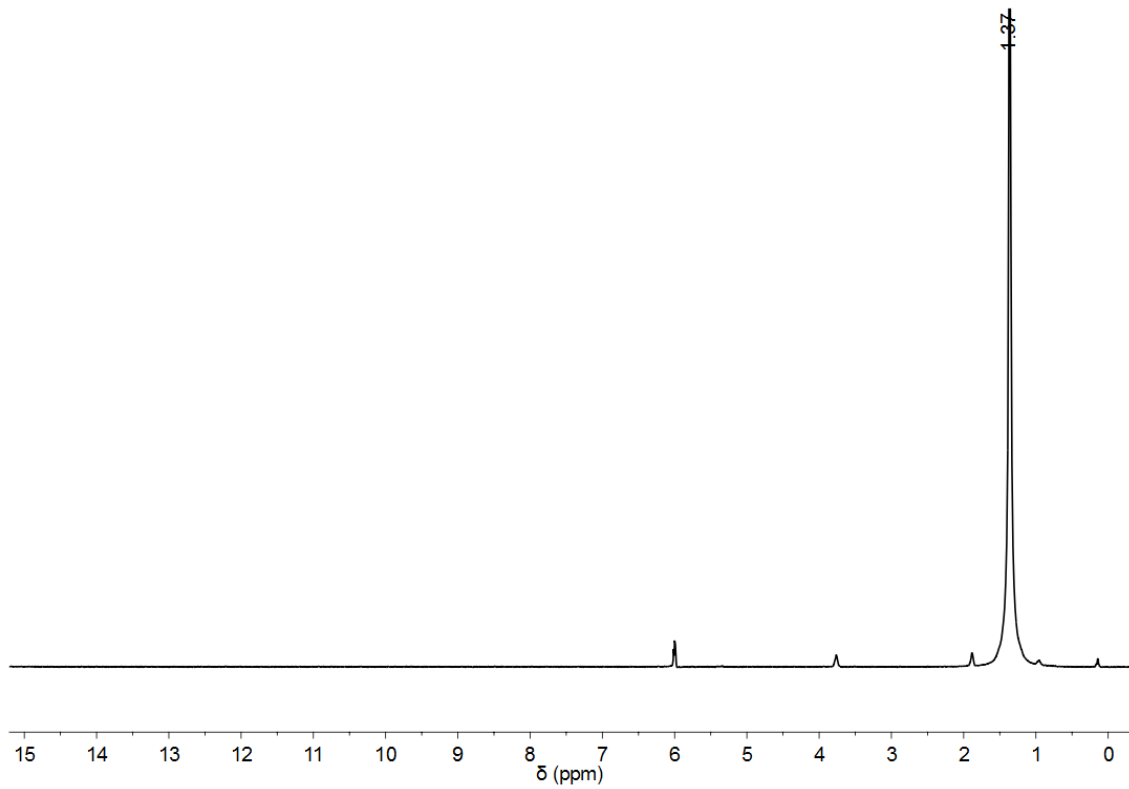


Abbildung 270: ^1H NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

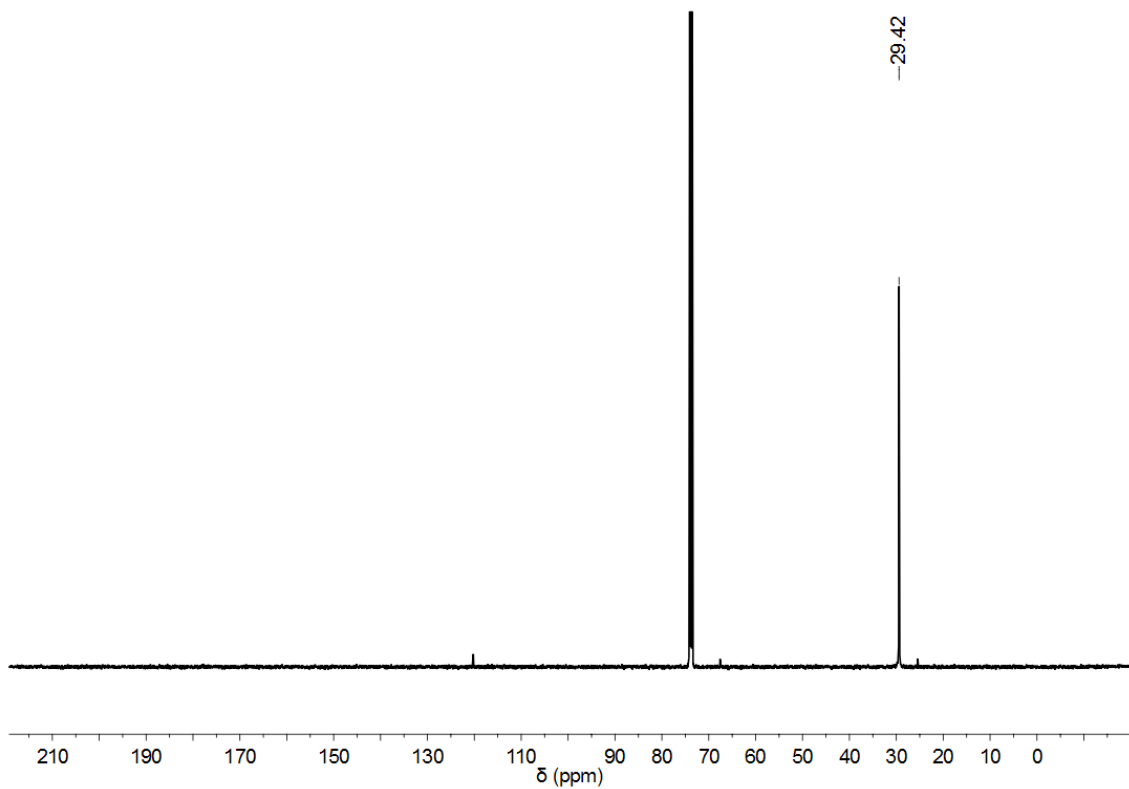


Abbildung 271: ^{13}C NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

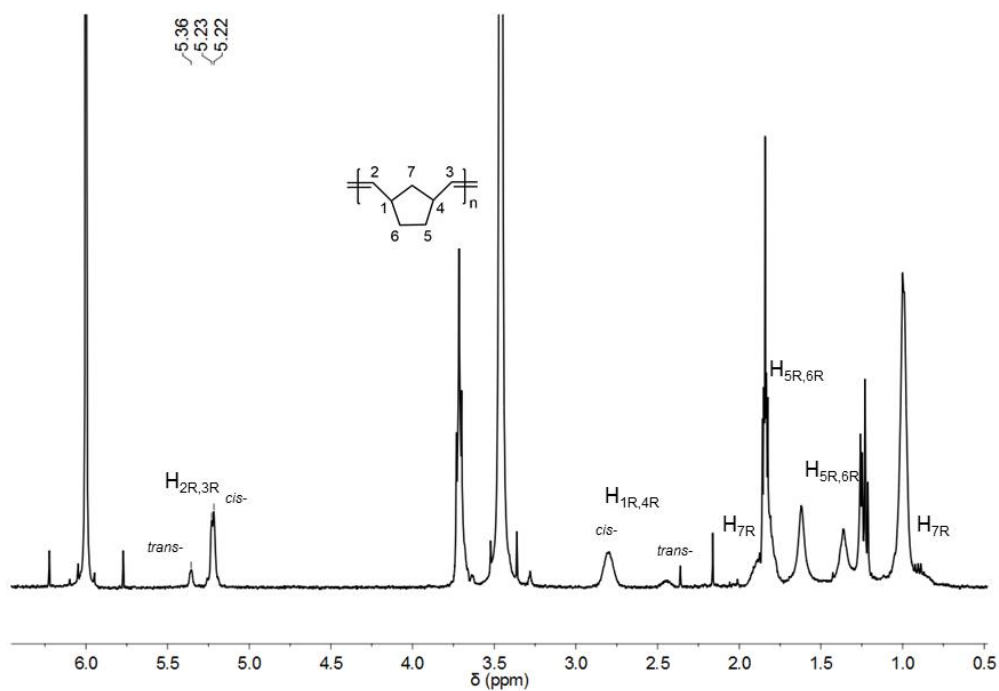


Abbildung 272: ^1H NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:1000, 50 °C), in 1,1,2,2- $[\text{D}_2]$ Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

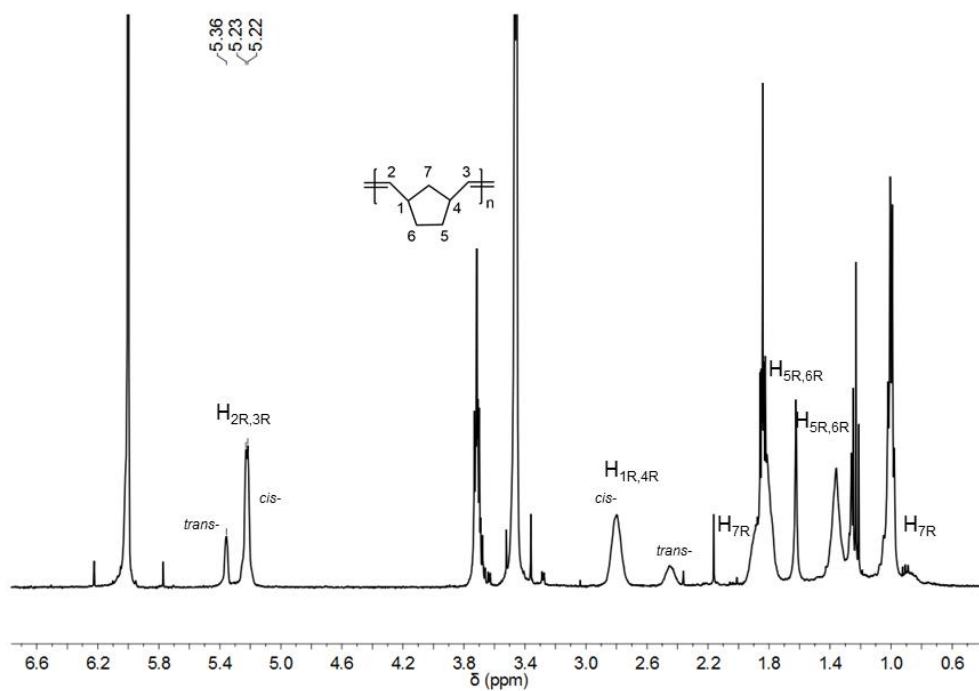


Abbildung 273: ^1H NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:1000, 60 °C), in 1,1,2,2- $[\text{D}_2]$ Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

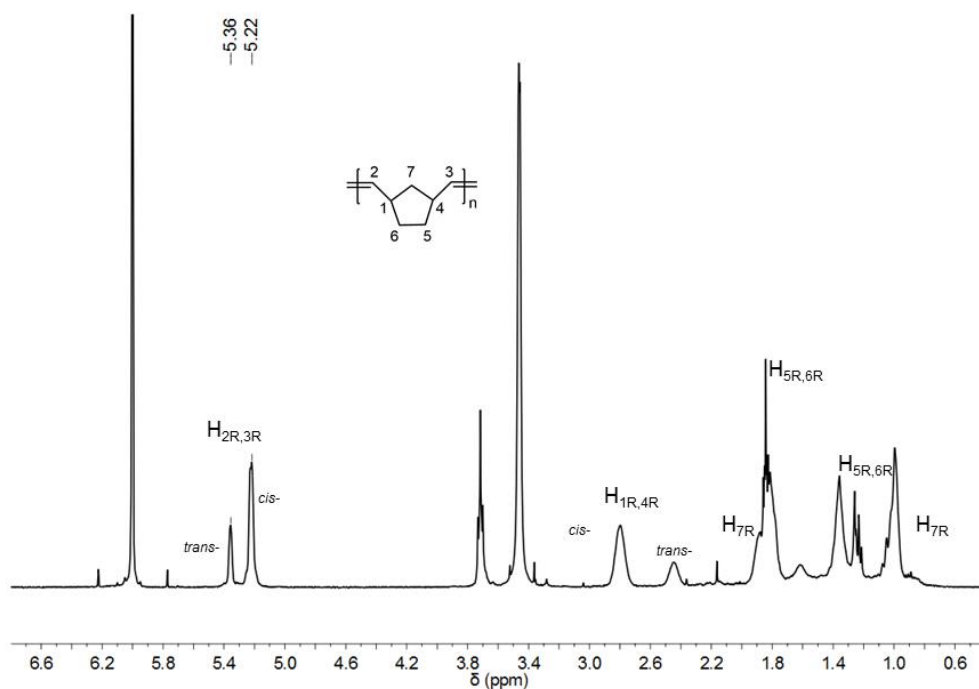


Abbildung 274: ¹H NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:1000, 70 °C), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

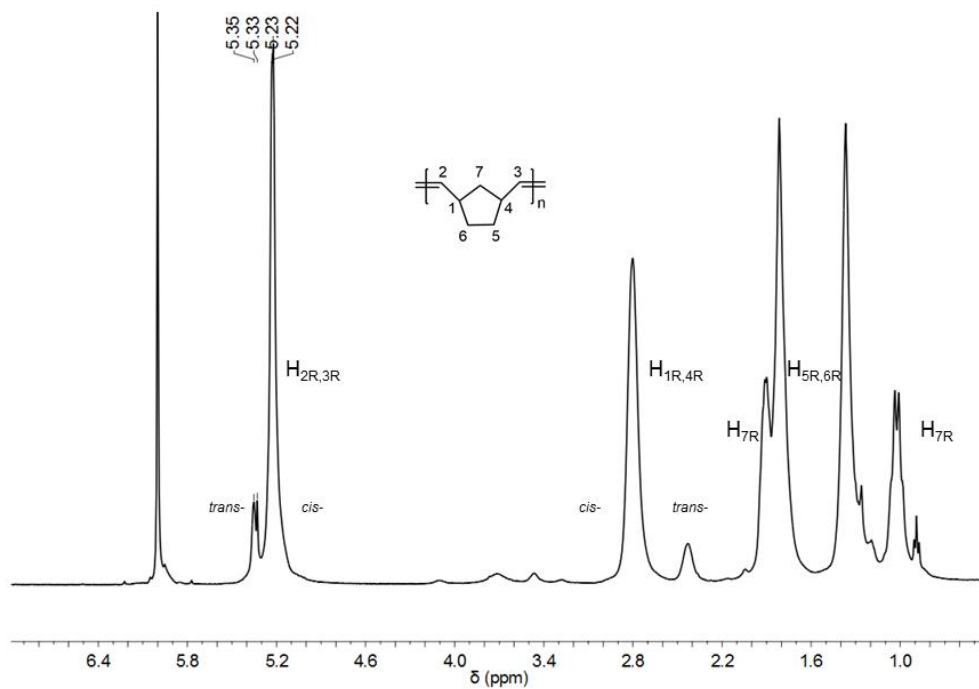


Abbildung 275: ¹H NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 50 °C), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

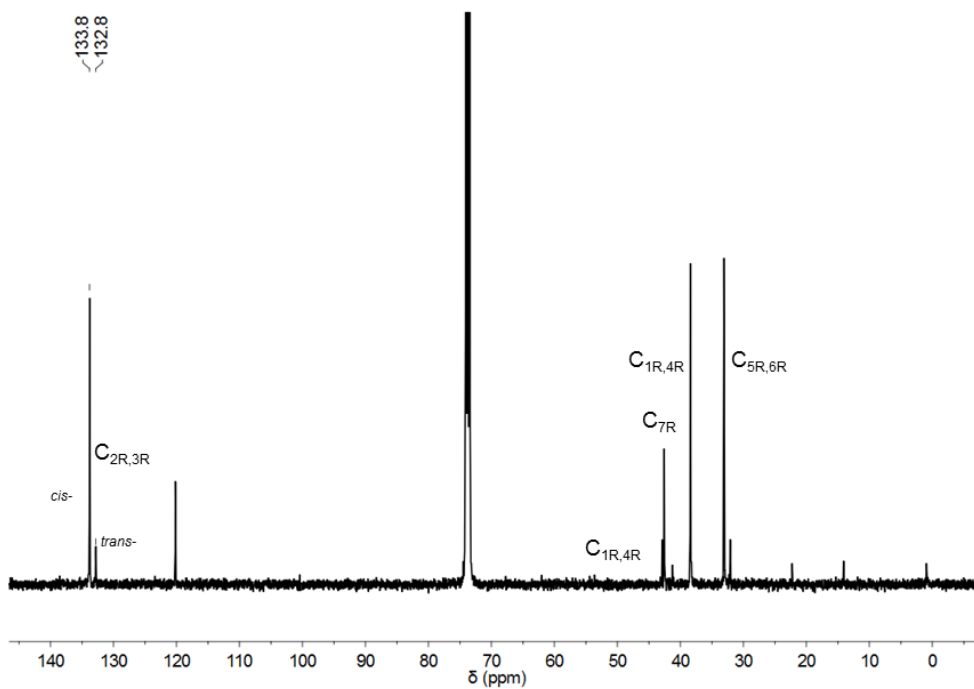


Abbildung 276: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** / MAO (1:2000:20000, 50 °C), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

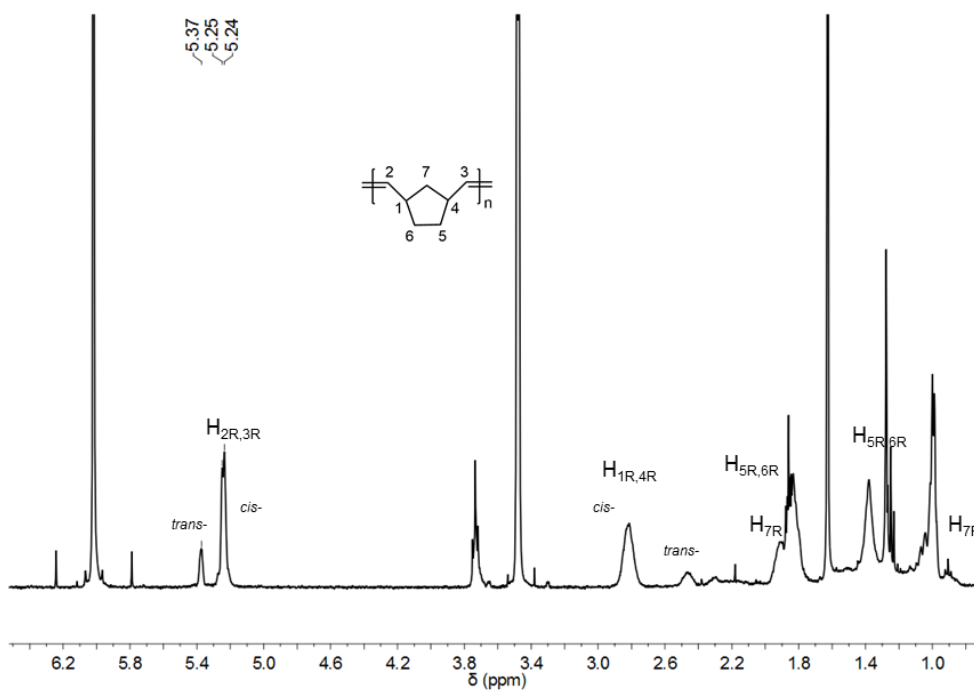


Abbildung 277: ^1H NMR Spektrum von Poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von **Ti-1** / MAO (1:2000:20000, 70 °C), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

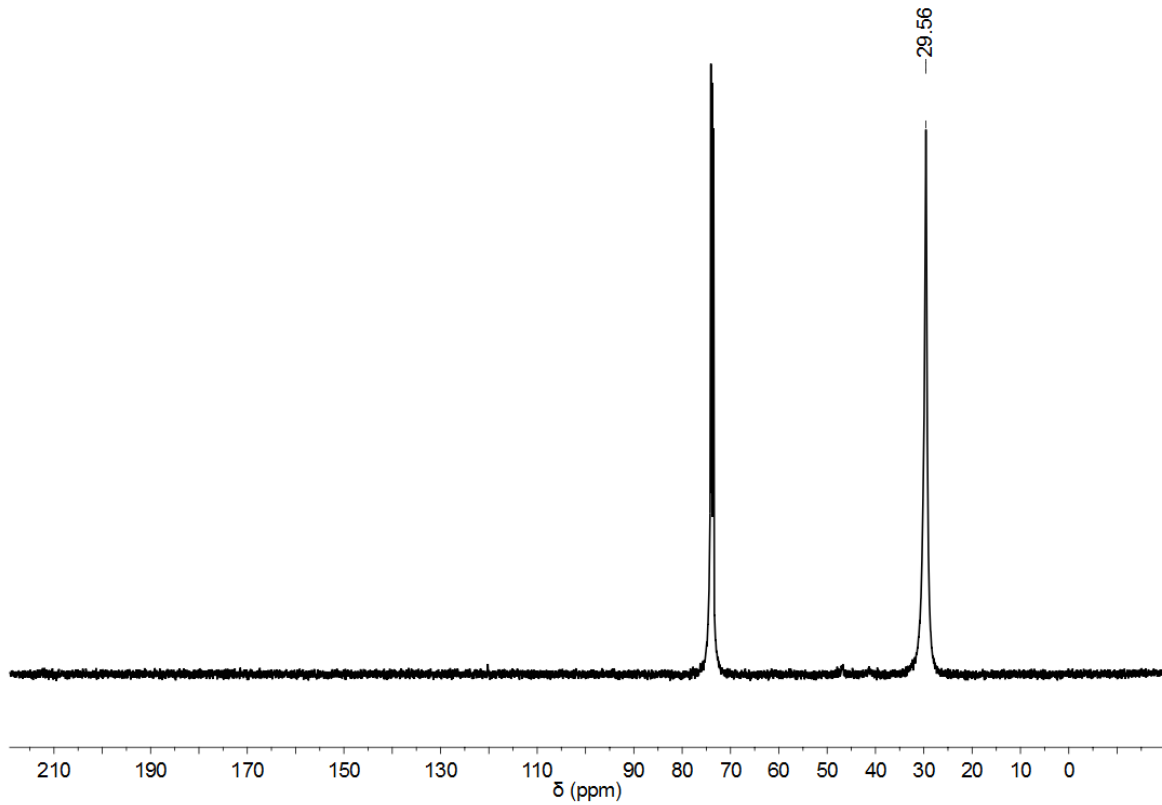


Abbildung 278: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:1000, 50 C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

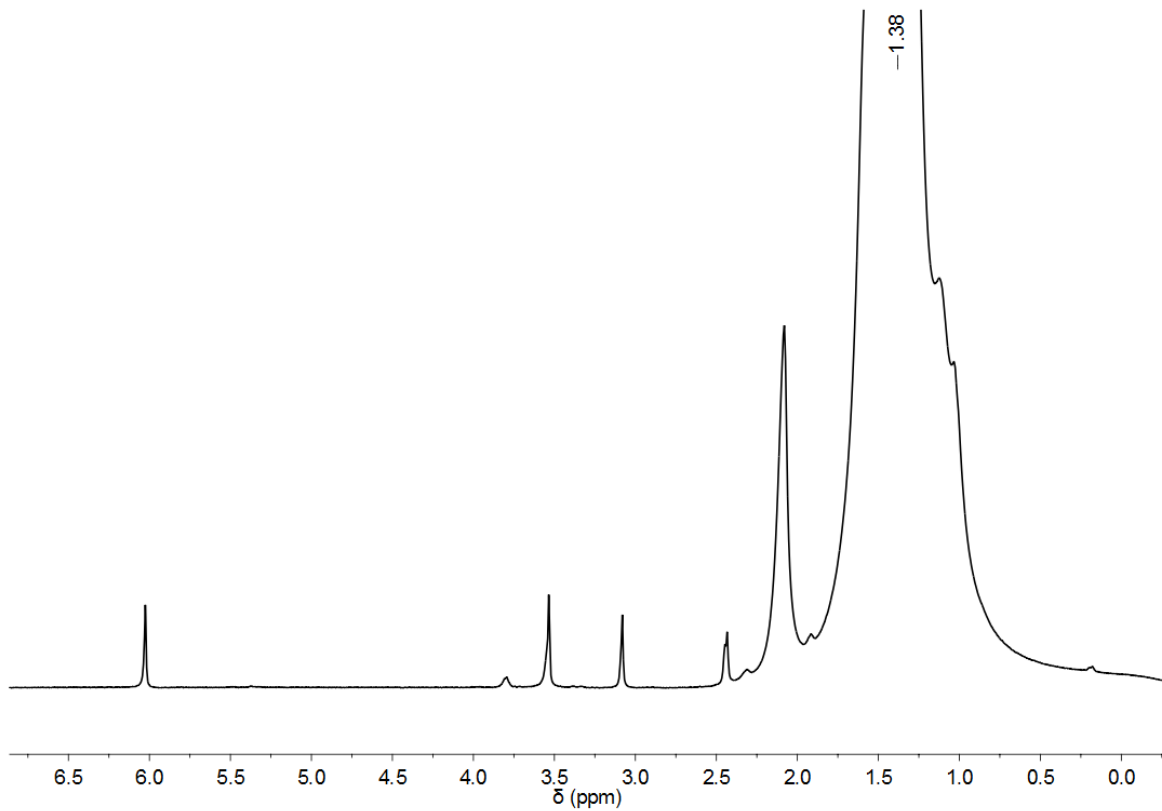


Abbildung 279: ^1H NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

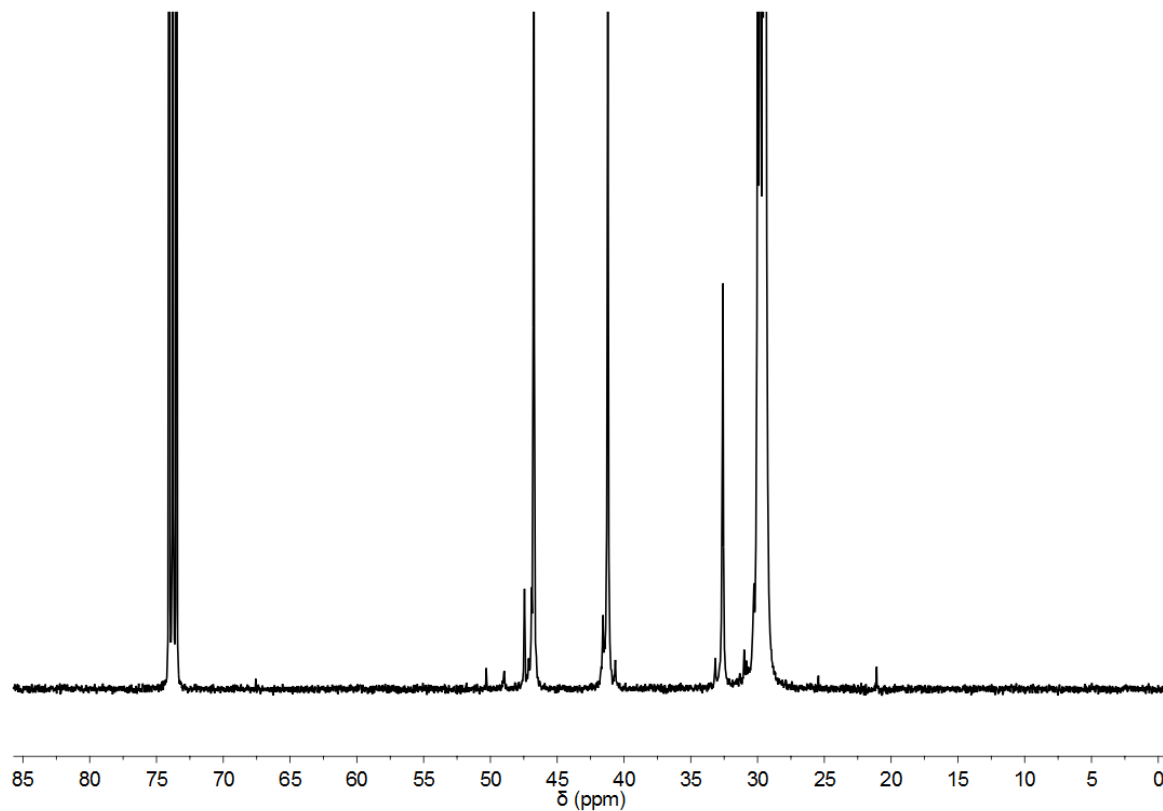


Abbildung 280: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

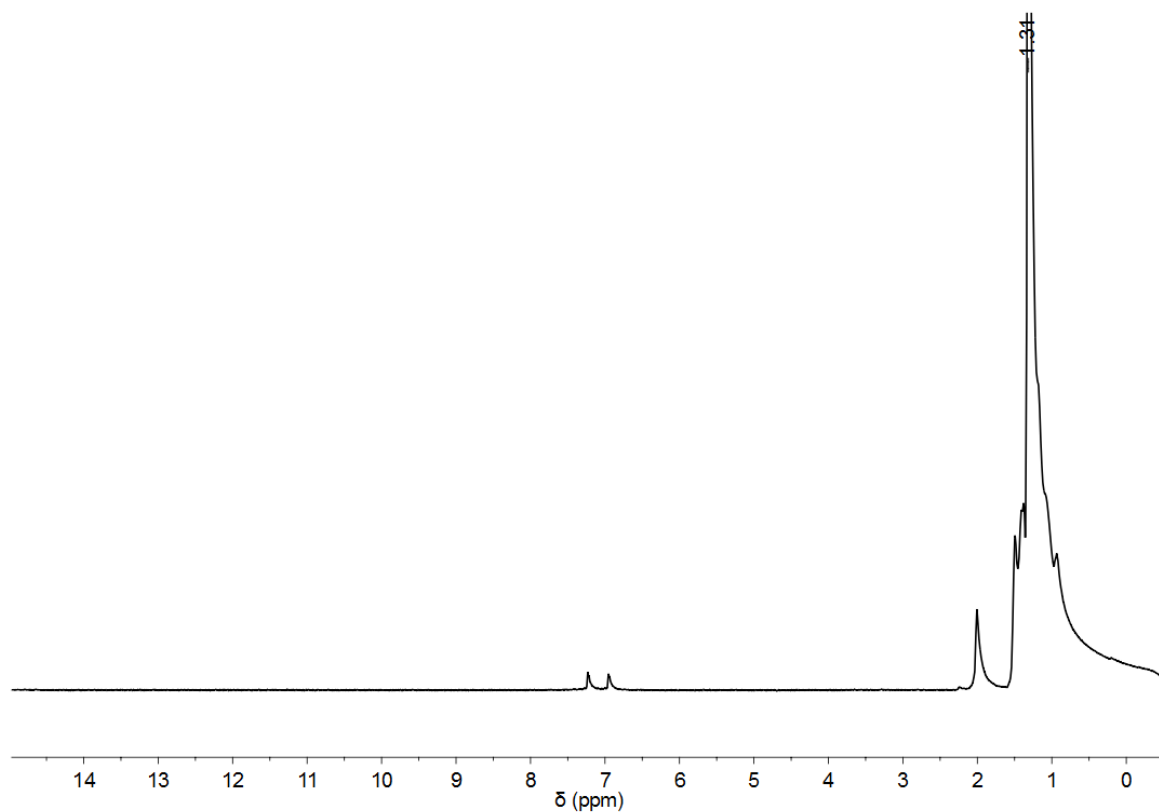


Abbildung 281: ^1H NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 75 °C, 4 bar), in 1,2-[D₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).

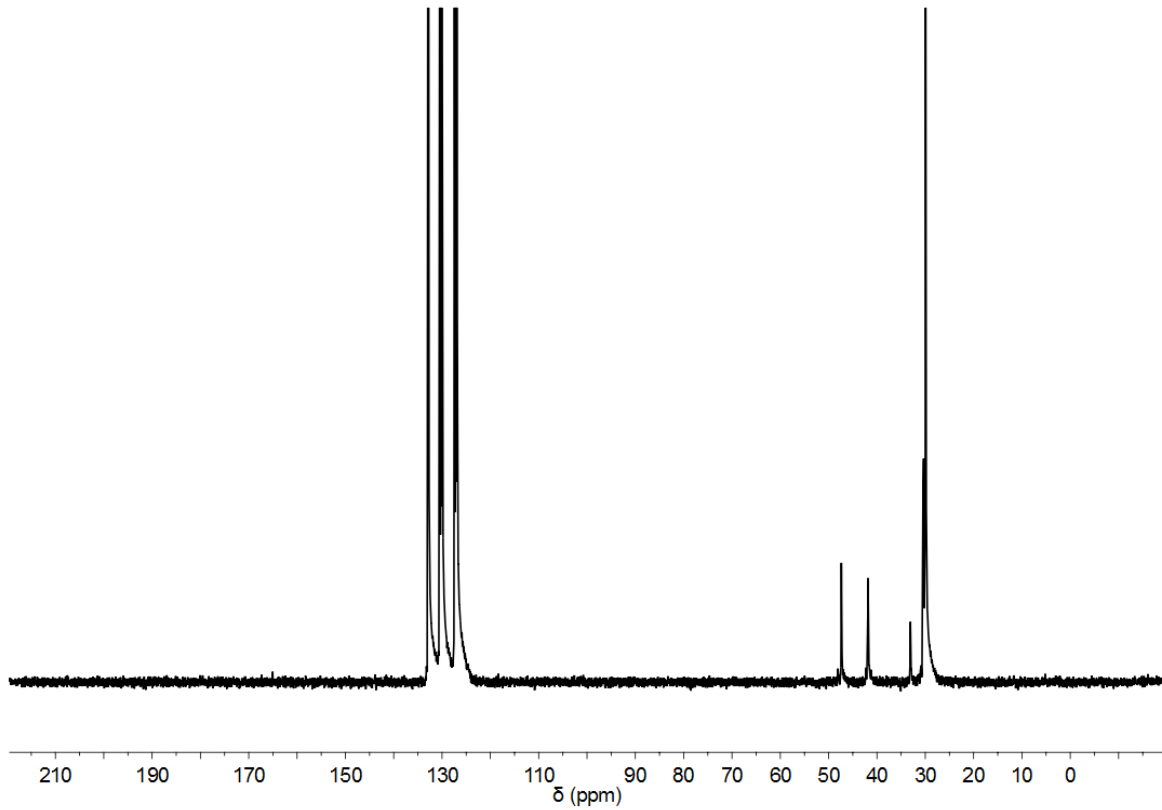


Abbildung 282: ¹³C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 75 °C, 4 bar), in 1,2-[D₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).

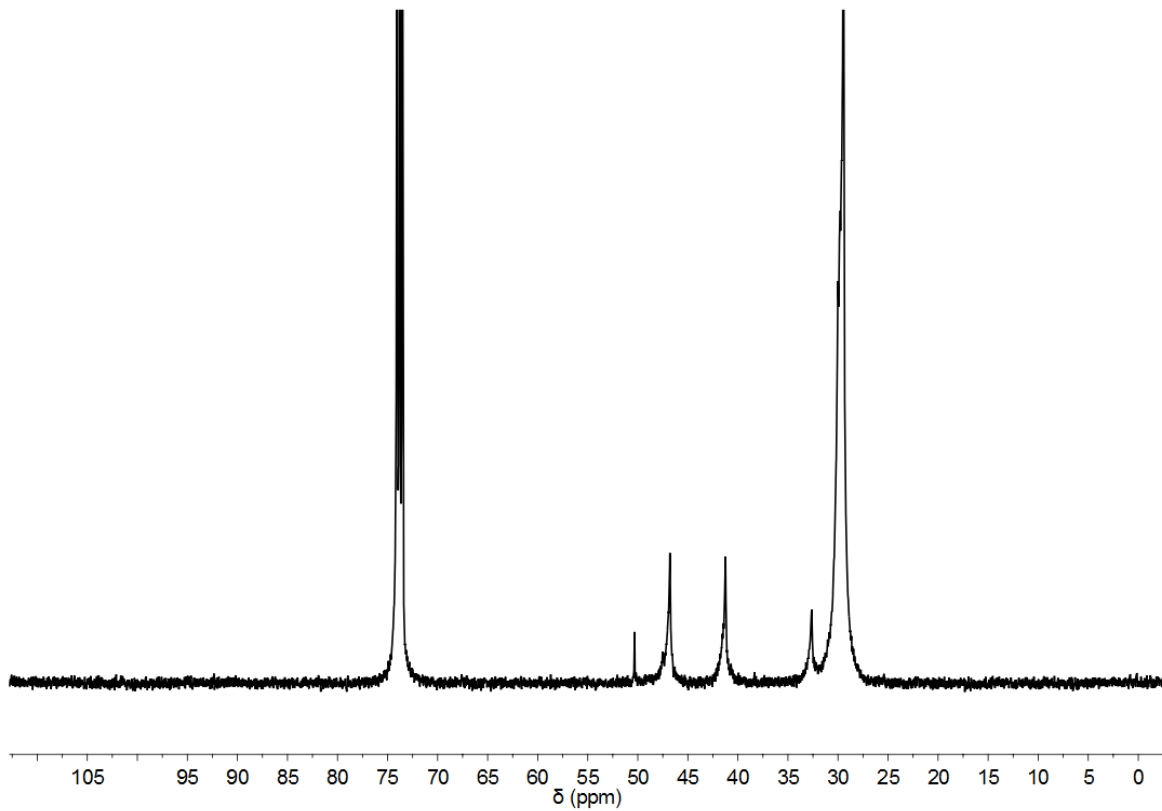


Abbildung 283: ¹³C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 2 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

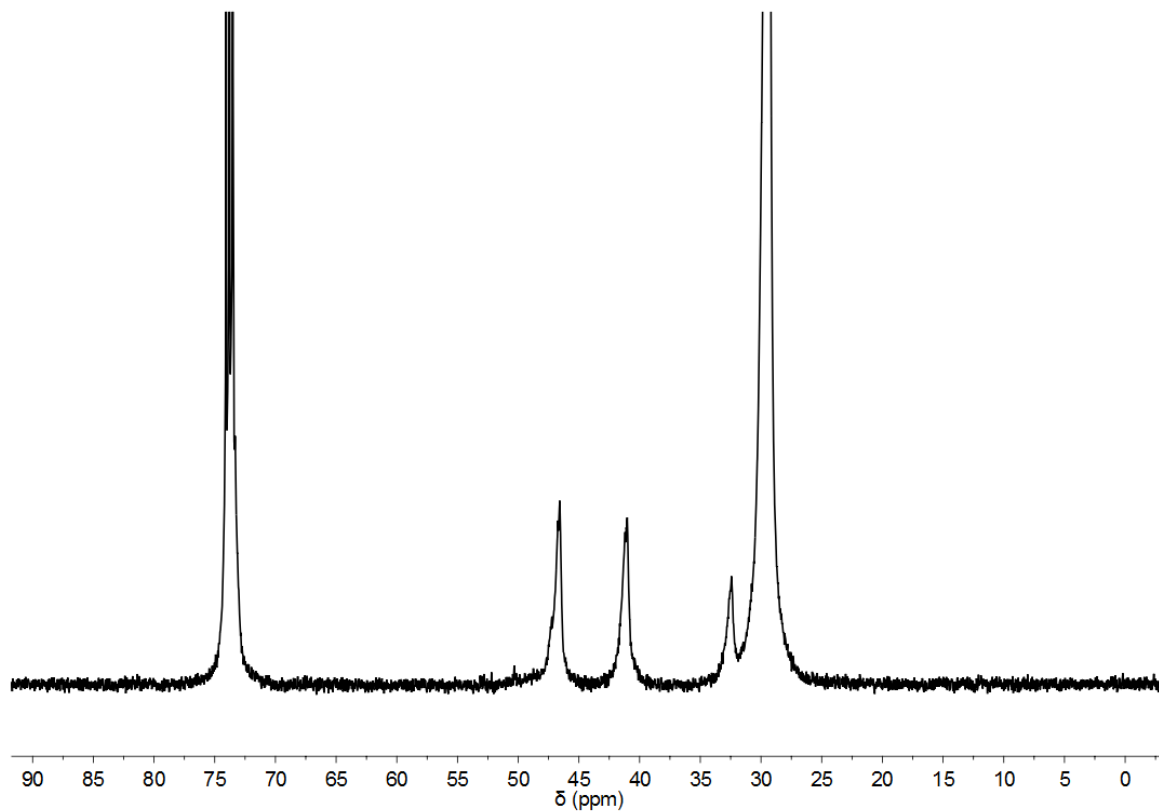


Abbildung 284: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 60 °C, 2 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

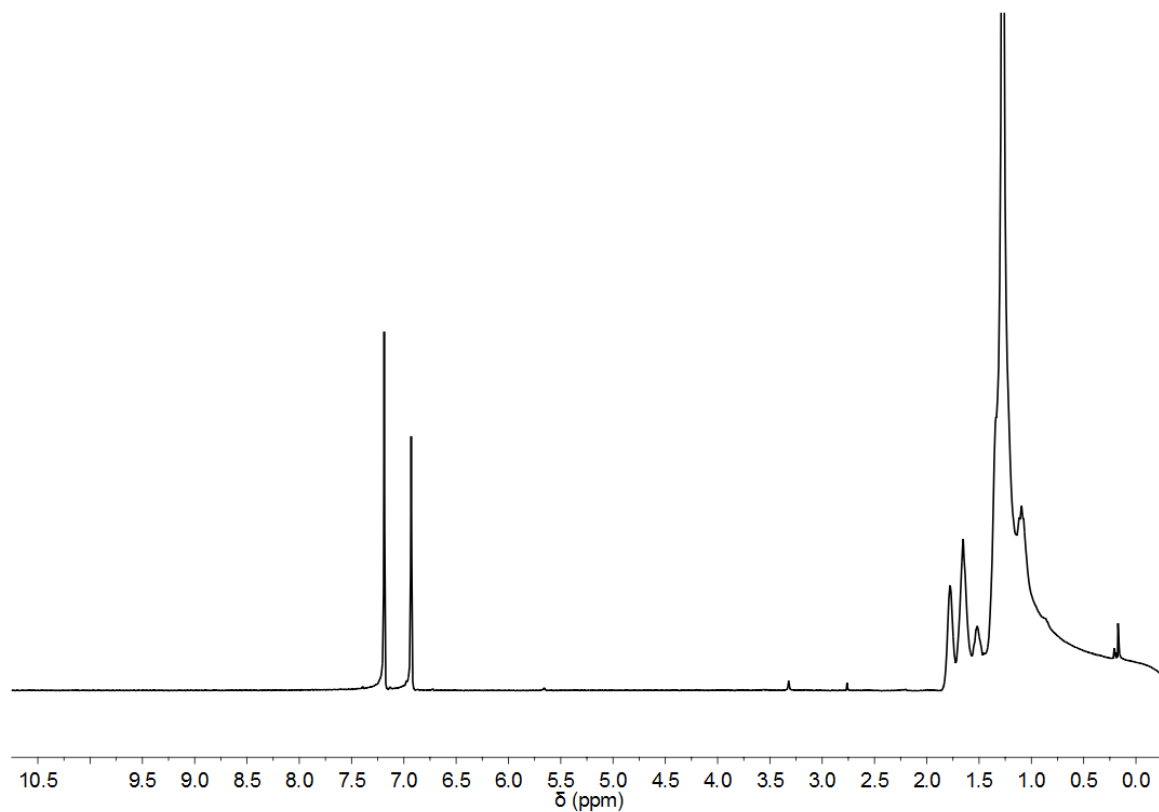


Abbildung 285: ^1H NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 60 °C, 4 bar), in 1,2-[D₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).

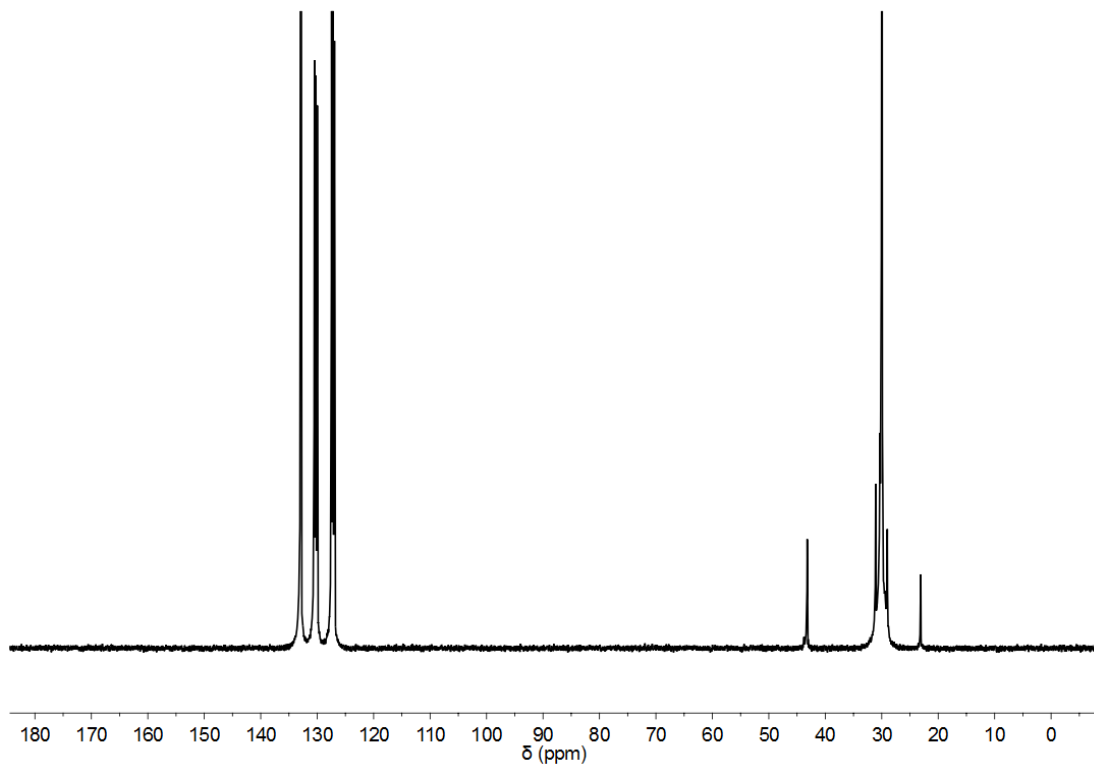


Abbildung 286: ¹³C NMR Spektrum von Poly(E)-*co*-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000, 60 °C, 4 bar), in 1,2-[D₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).

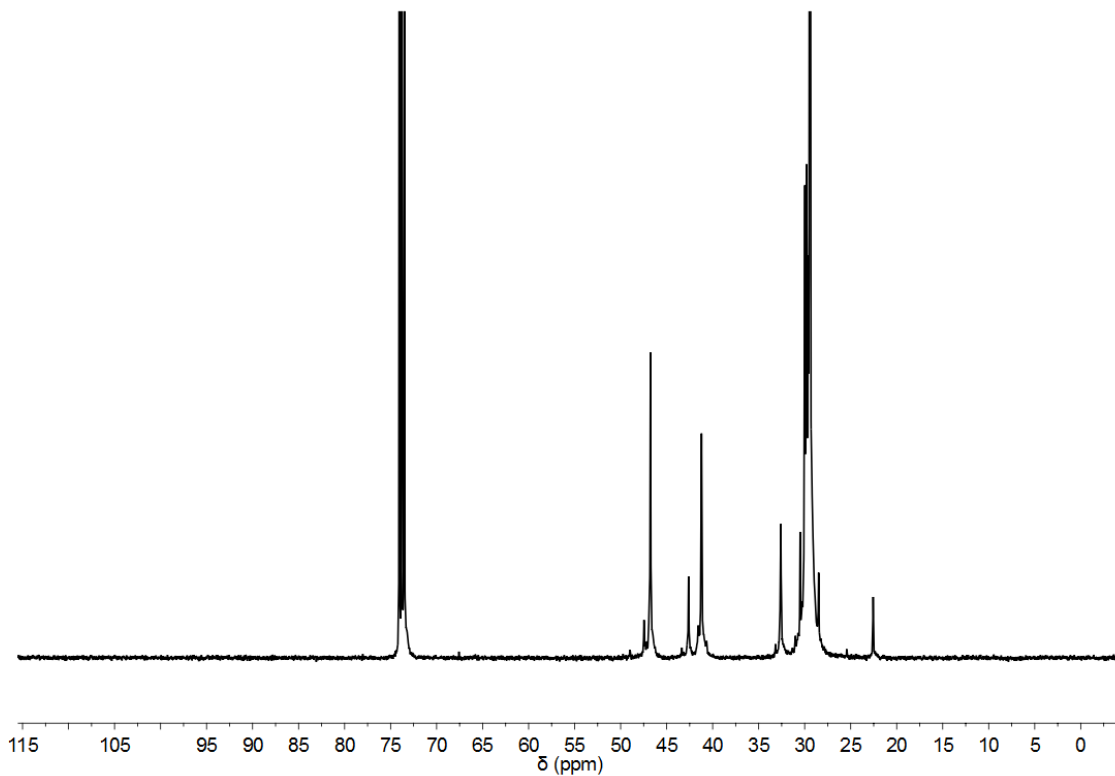


Abbildung 287: ¹³C NMR Spektrum von Poly(E)-*co*-poly(NBE)-*co*-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000:20000, 55 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

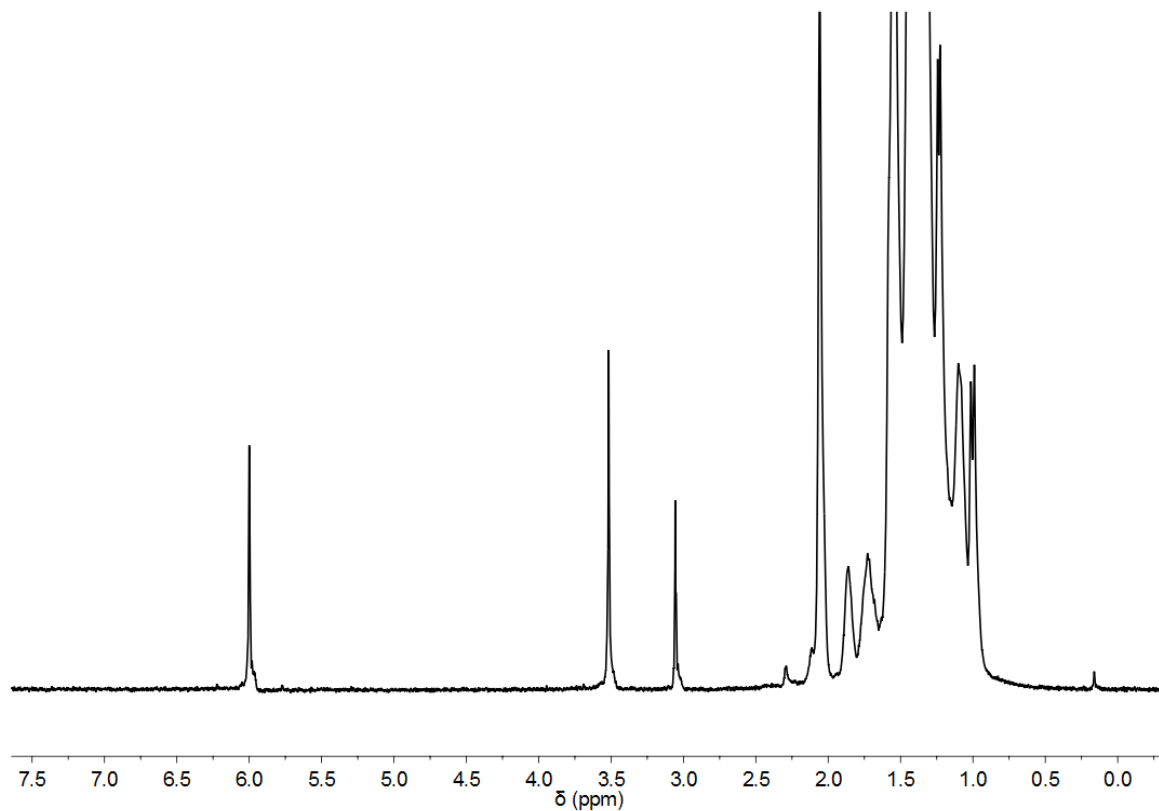


Abbildung 288: ^1H NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000:20000, 65 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

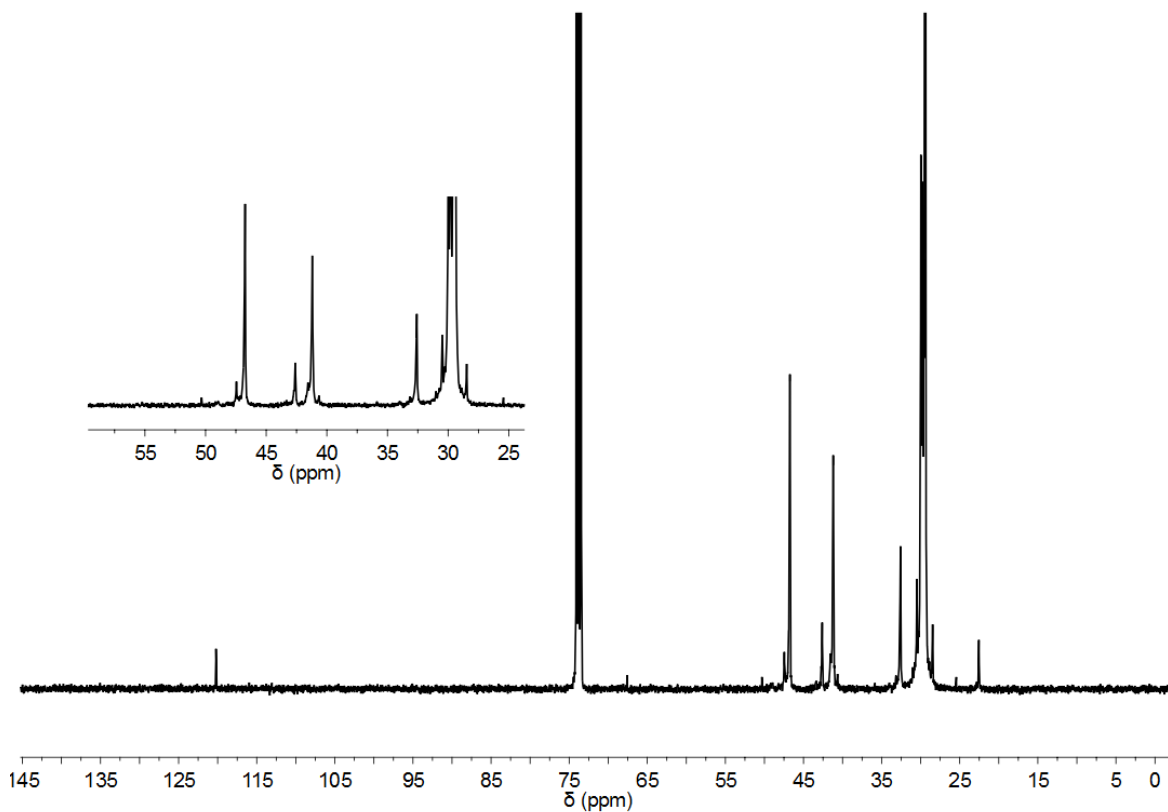


Abbildung 289: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 / MAO (1:2000:20000:20000, 65 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

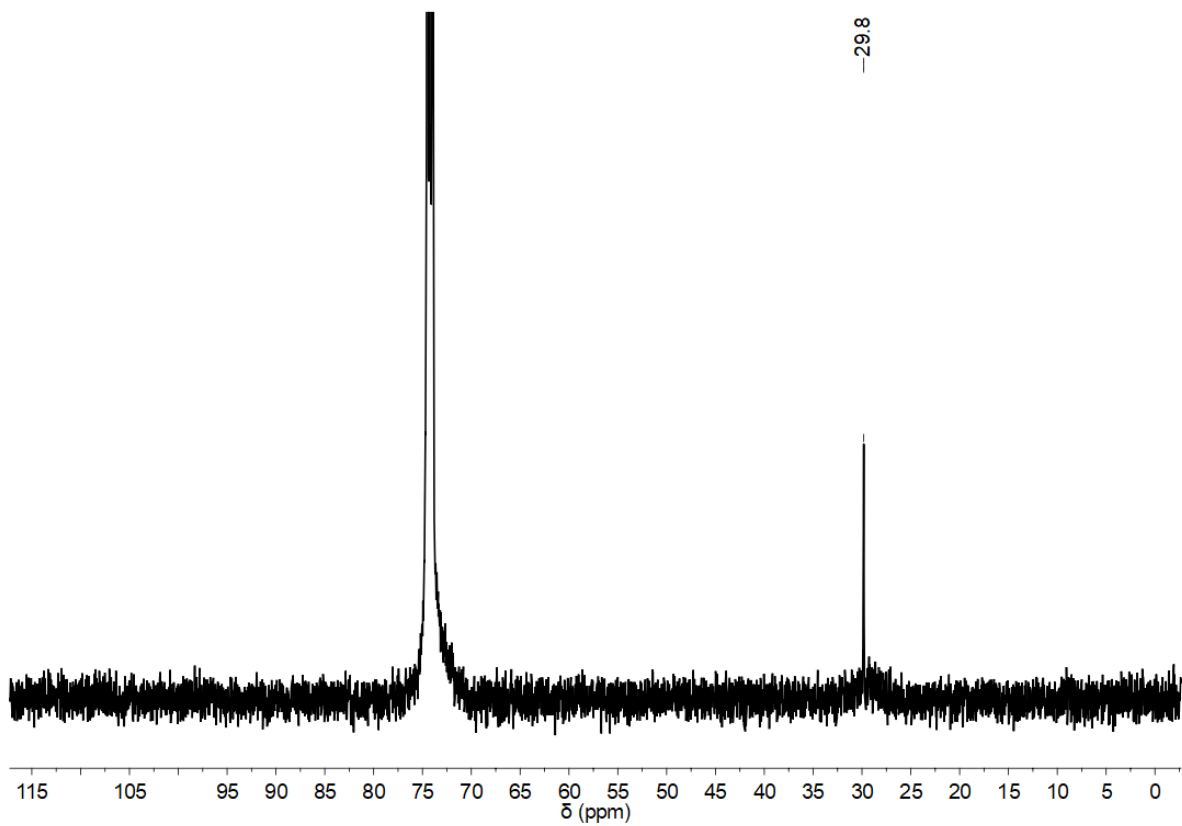


Abbildung 290: ^{13}C NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-4 / MAO (1:2000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

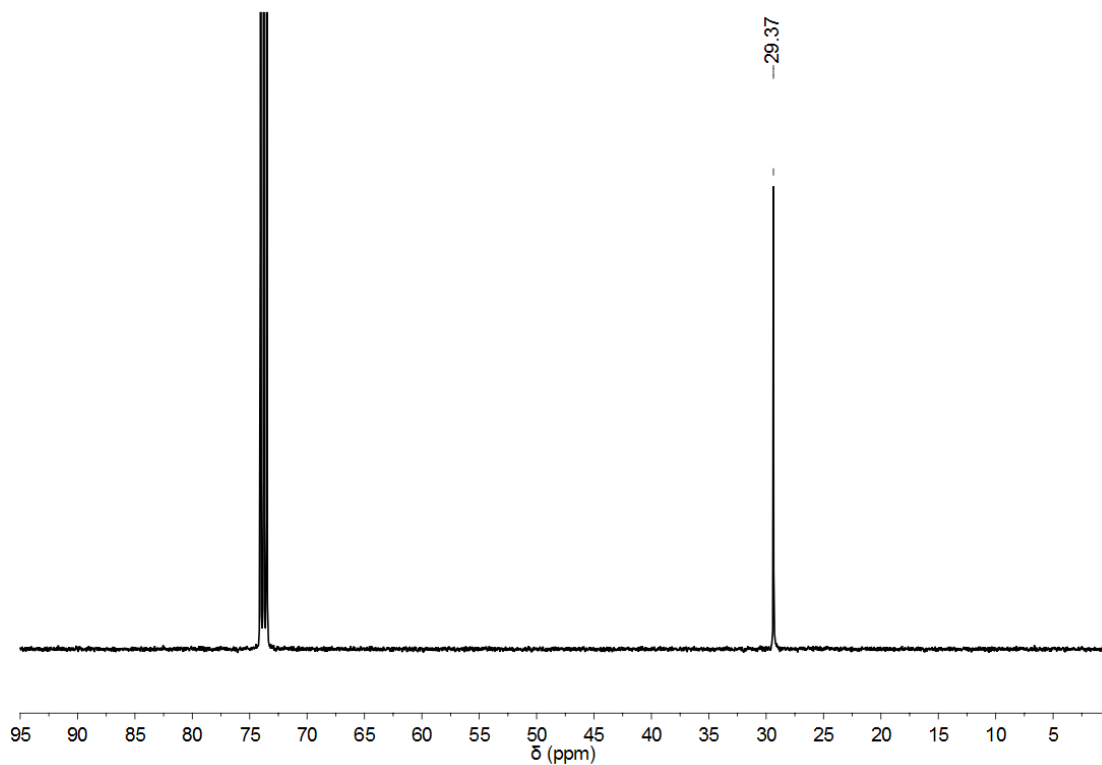


Abbildung 291: ^{13}C NMR Spektrum von Poly(E-co-poly(CPE)), hergestellt durch die Reaktion von Ti-4 / MAO (1:2000:20000, 60 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

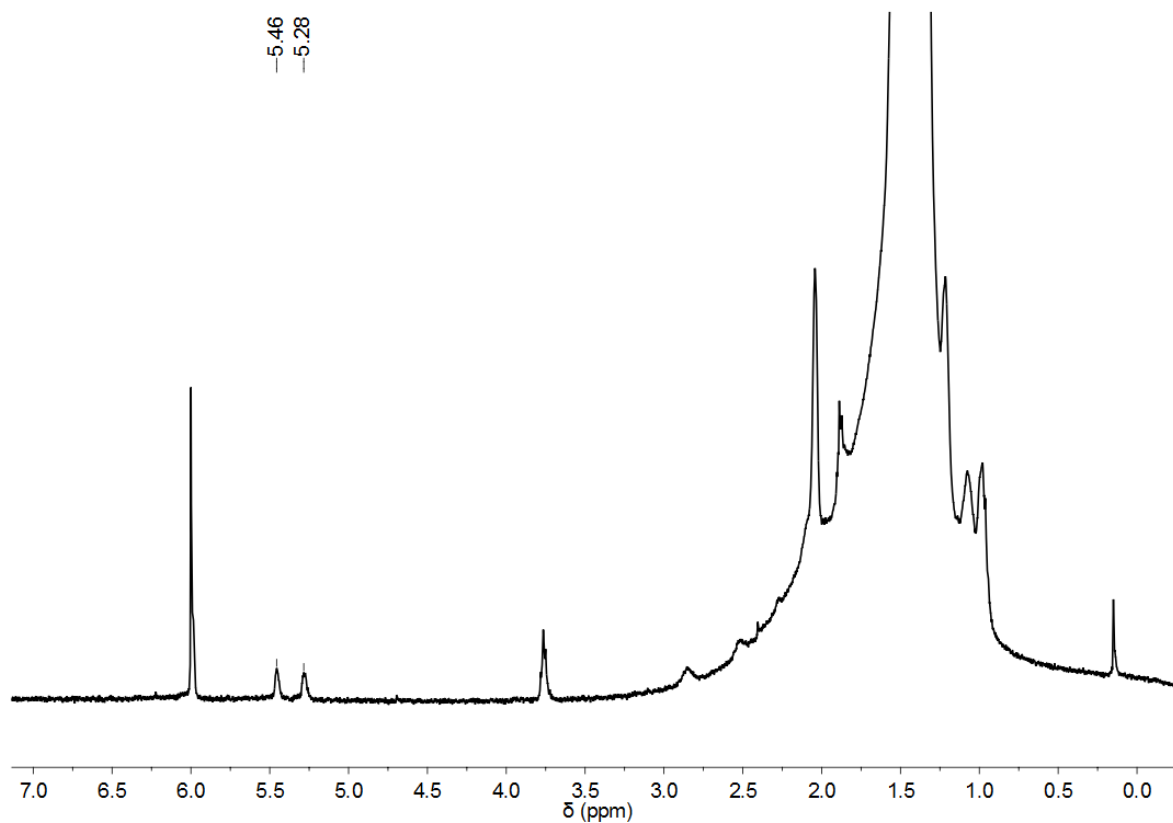


Abbildung 292: ¹H NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-4 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

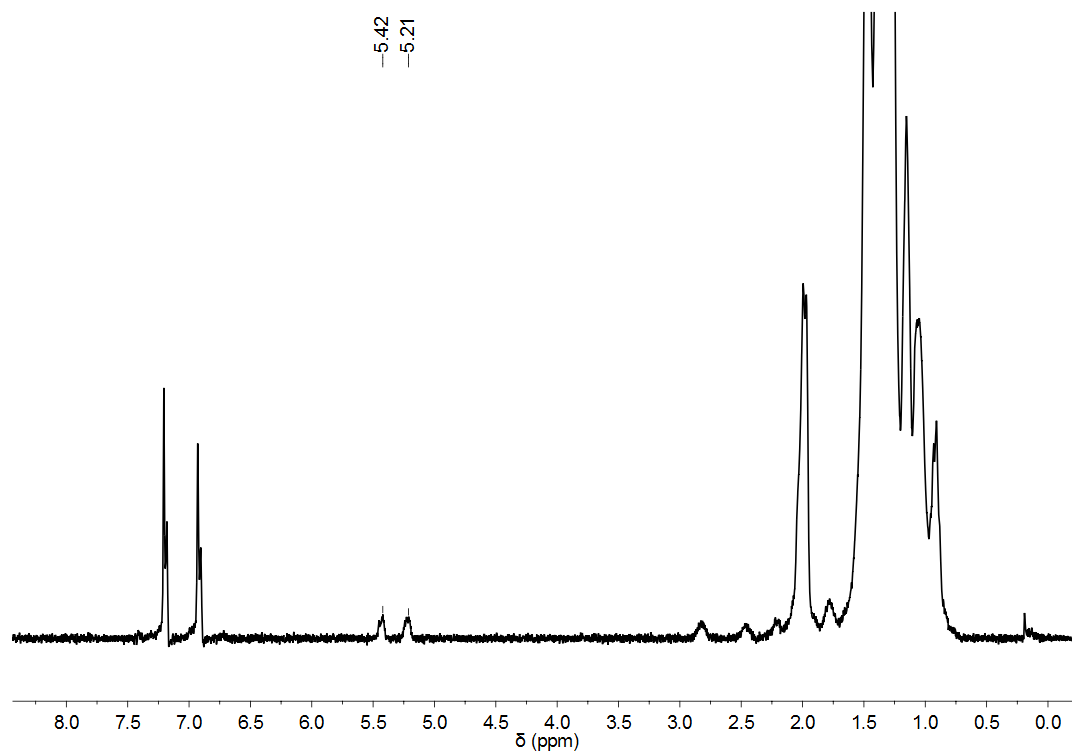


Abbildung 293: ¹H NMR Spektrum von Poly(E)-co-poly(NBE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-4 / MAO (1:2000:20000, 50 °C, 4 bar), in 1,2-[D₄]Dichlorbenzol (löslicher Anteil).

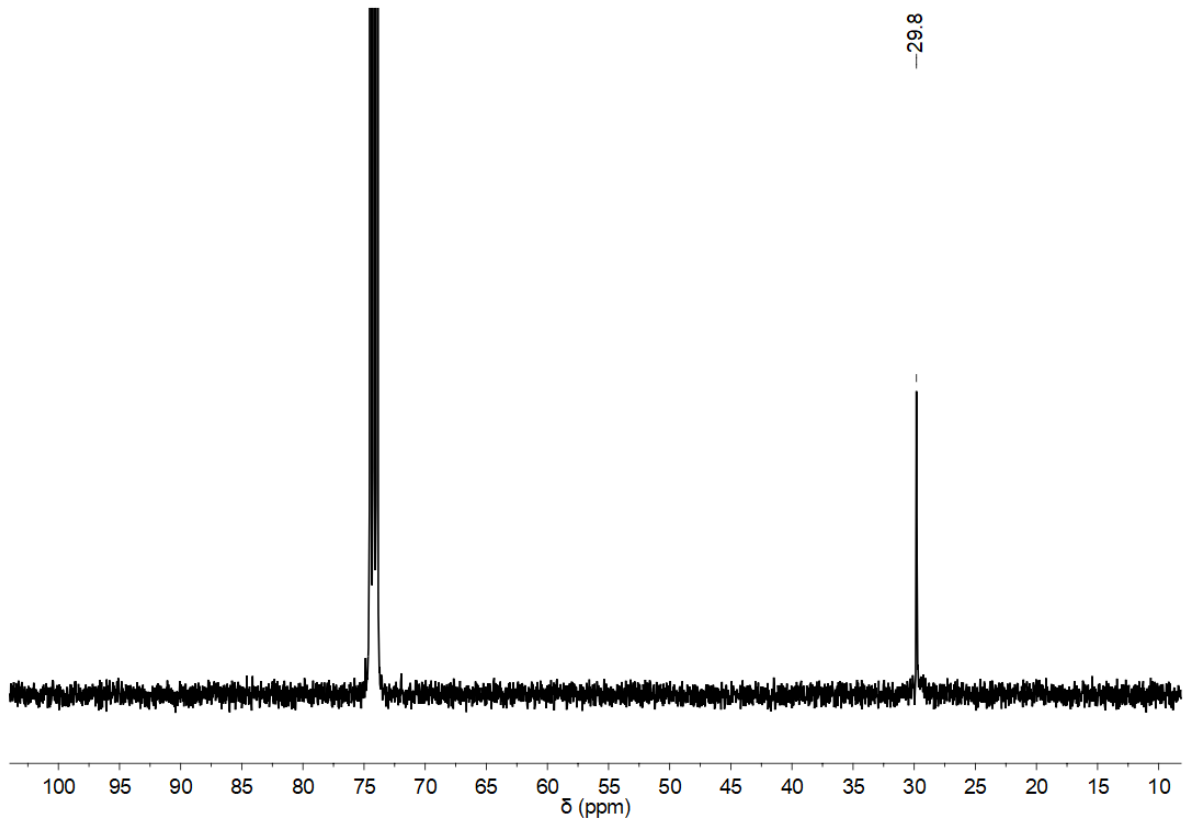


Abbildung 294: ¹³C NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-7 / MAO (1:2000, 60 °C, 3 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

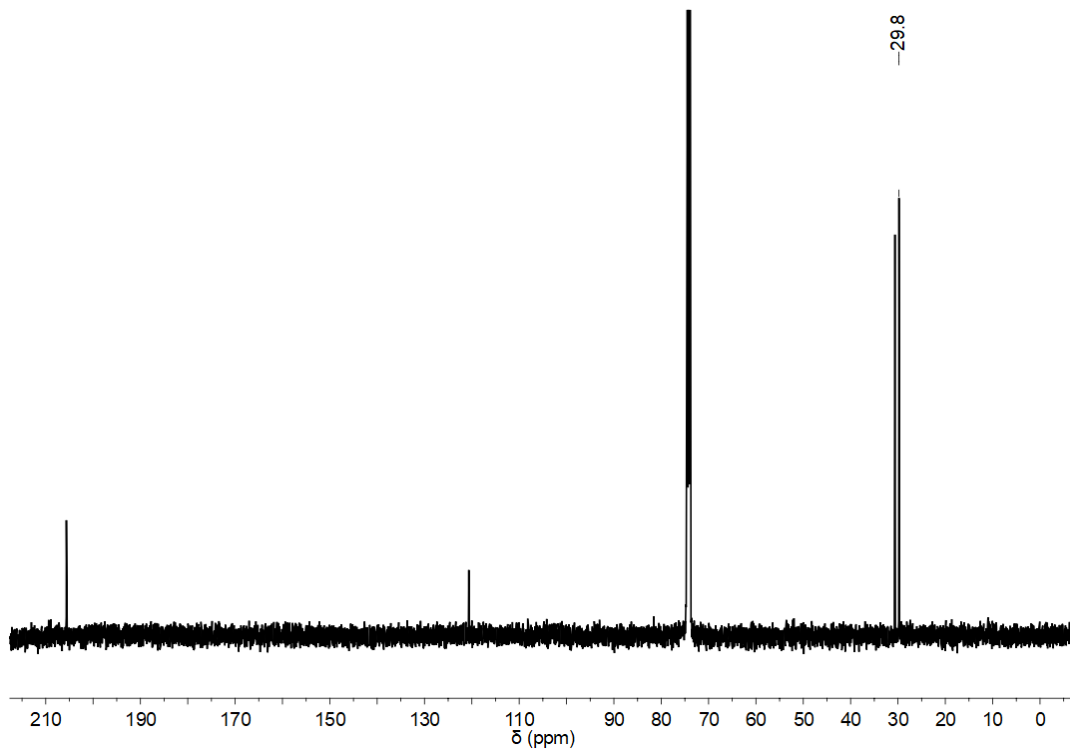


Abbildung 295: ¹³C NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von Ti-9 / MAO (1:2000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan (löslicher Anteil) (Signale bei δ = 30.6 und 205.6 gehören zu Acetonverunreinigung, Signal bei δ = 120.6 ist 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan-Verunreinigung).

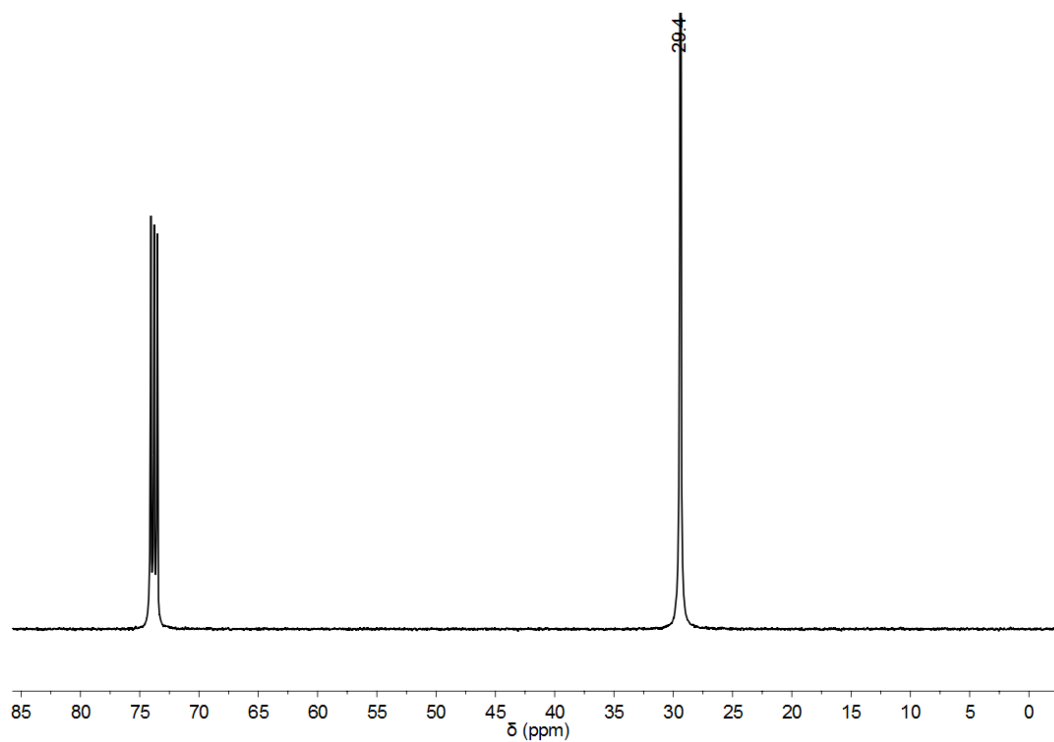


Abbildung 296: ^{13}C NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-10** / $[\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ / Al^iBu_3 (1:1:350, 60 °C, 4 bar), 1,1,2,2- $[\text{D}_2]$ Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

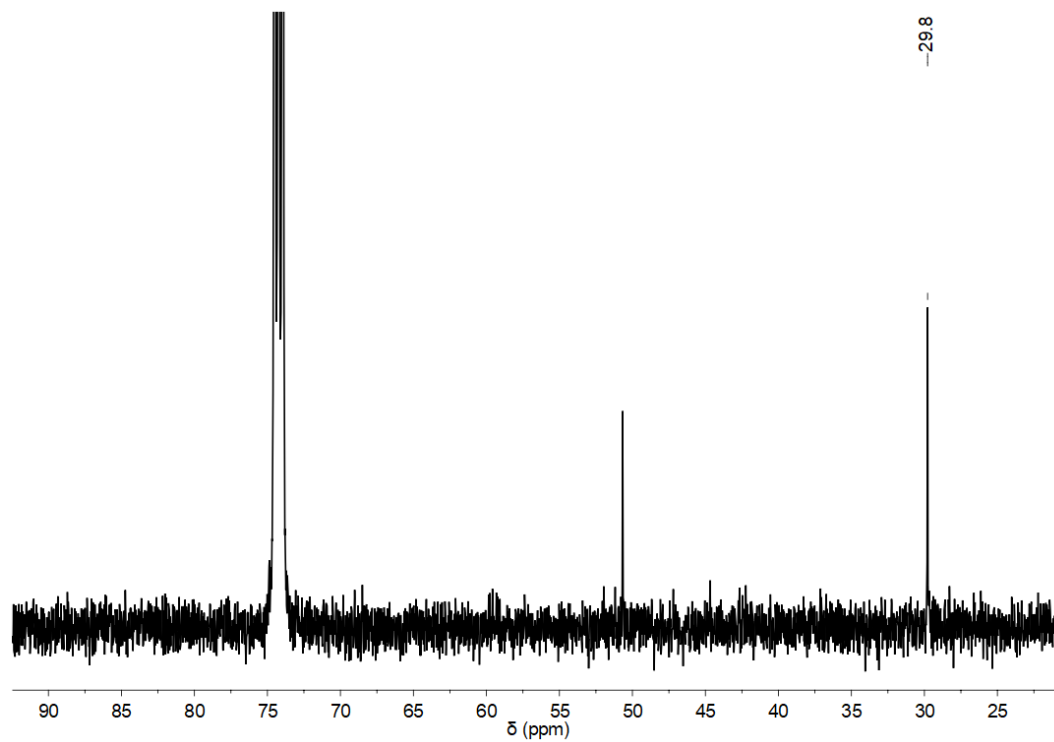


Abbildung 297: ^{13}C NMR Spektrum von PE, hergestellt durch die Reaktion von **Ti-13** / MAO (1:2000, 50 °C, 4 bar), in 1,1,2,2- $[\text{D}_2]$ Tetrachlorethan (löslicher Anteil).

V.5 Repräsentative HT-GPC-Kurven

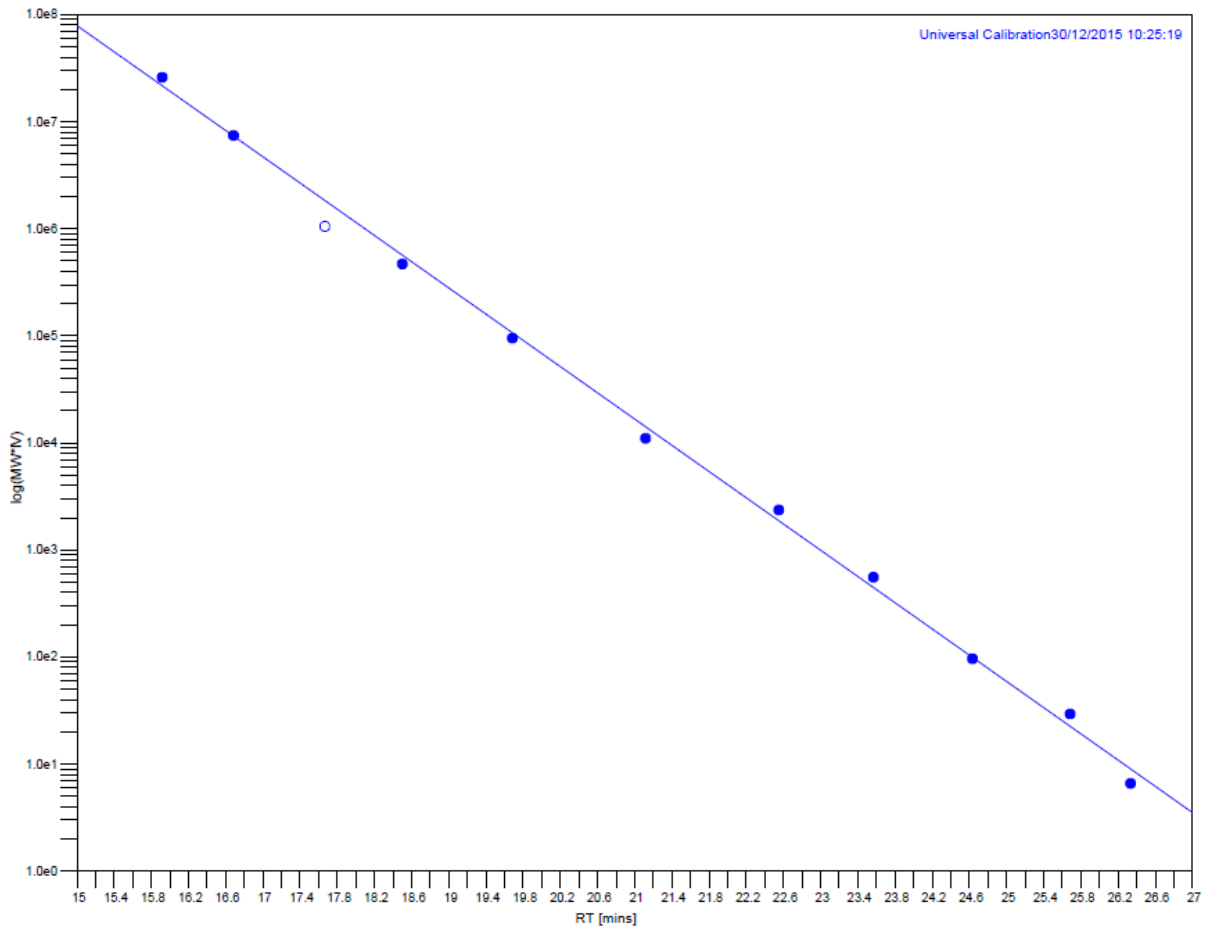


Abbildung 298: HT-GPC-Kalibrierungskurve mit Polystyrol-Standards (*Polymer Labs*) im Bereich von 162 - 6 035 000 g·mol⁻¹).

	RT Correcte	MW	Log MW	IV	Log IV	MW * IV	Log (MW * IV)	Point in Use
1	15.9167	6035000	6.7807	4.30324	0.633796	2.59701e+00	7.41447	<input checked="" type="checkbox"/>
2	16.6833	3053000	6.4847	2.43486	0.386475	7.43364e+00	6.8712	<input checked="" type="checkbox"/>
3	17.6667	915000	5.9614	1.15139	0.0612234	1.05352e+00	6.02264	<input type="checkbox"/>
4	18.5000	483000	5.6839	0.97057	-0.012973	468786	5.67097	<input checked="" type="checkbox"/>
5	19.6833	184900	5.2669	0.514117	-0.288938	95060.3	4.978	<input checked="" type="checkbox"/>
6	21.1167	60450	4.7814	0.182555	-0.738605	11035.5	4.04279	<input checked="" type="checkbox"/>
7	22.5500	19720	4.2949	0.119904	-0.921167	2364.5	3.37374	<input checked="" type="checkbox"/>
8	23.5667	8450	3.9269	0.0657368	-1.18219	555.476	2.74467	<input checked="" type="checkbox"/>
9	24.6333	3370	3.5276	0.0285776	-1.54397	96.3066	1.98366	<input checked="" type="checkbox"/>
10	25.6833	1260	3.1004	0.0233057	-1.63254	29.3651	1.46783	<input checked="" type="checkbox"/>
11	26.3333	580	2.7634	0.0113915	-1.94342	6.60706	0.820008	<input checked="" type="checkbox"/>

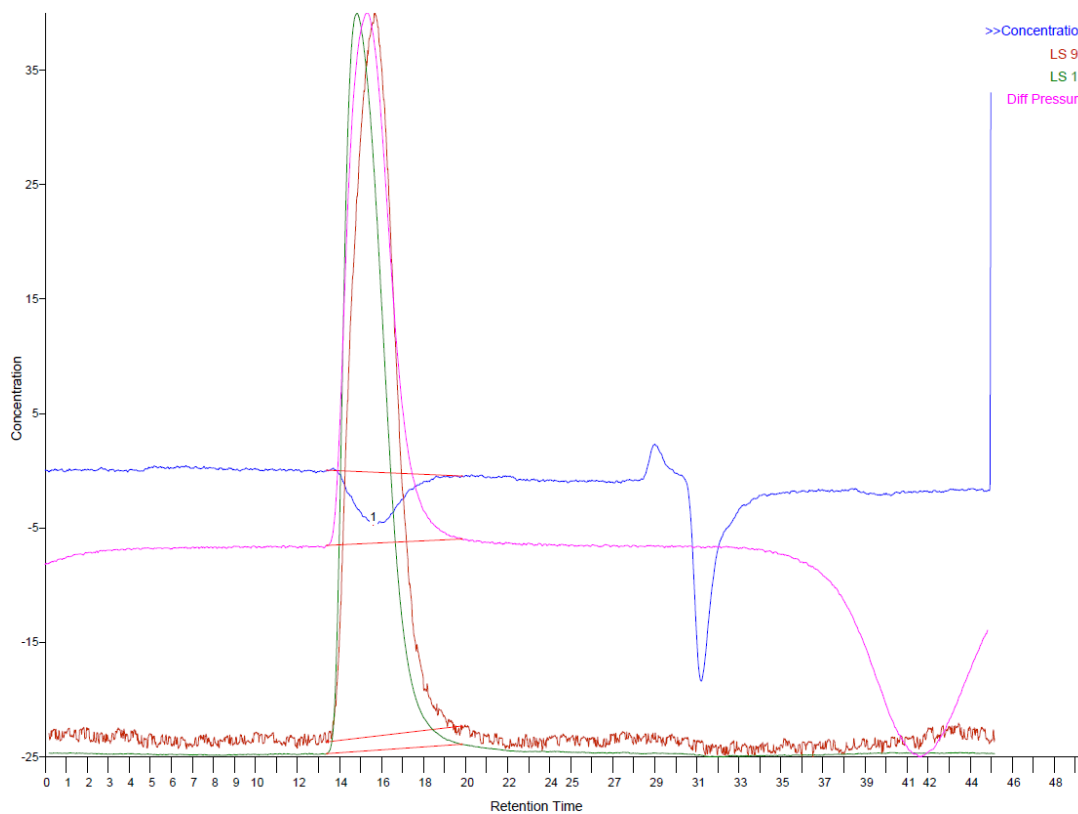


Abbildung 299: HT-GPC-Kurve von Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP}, hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO (Tabelle 5, #4) (löslicher Anteil).

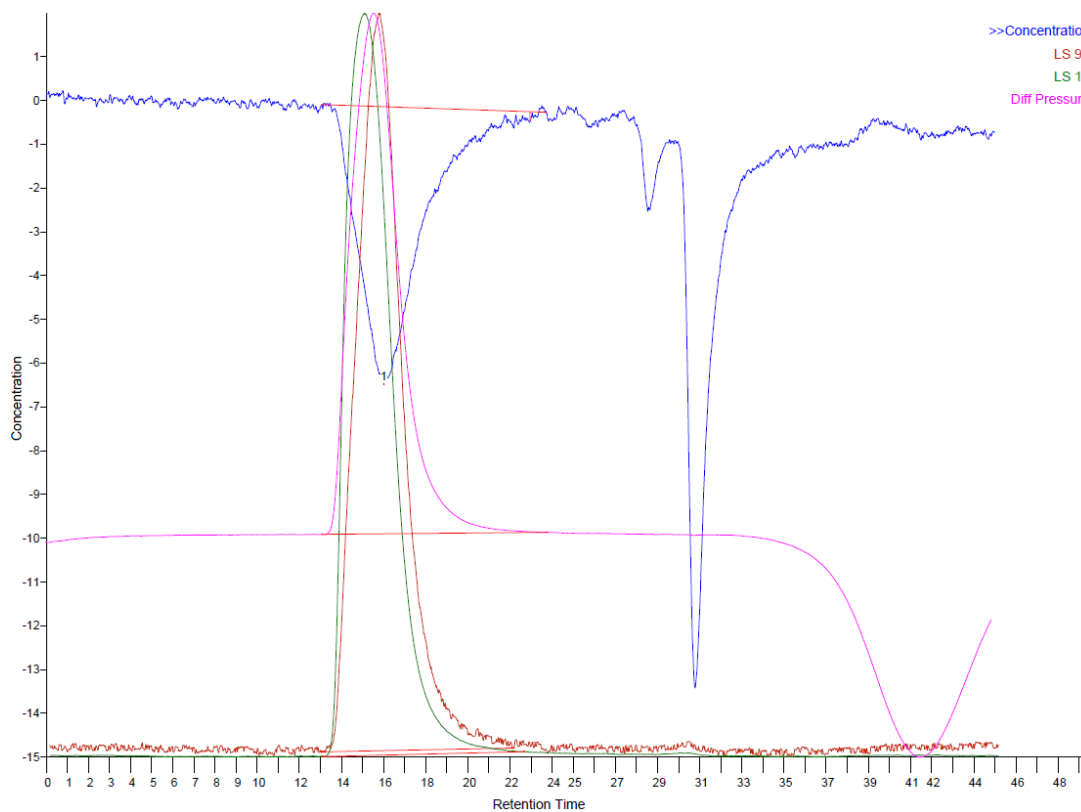


Abbildung 300: HT-GPC-Kurve von Poly(E)-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO (Tabelle 8, #4) (löslicher Anteil).

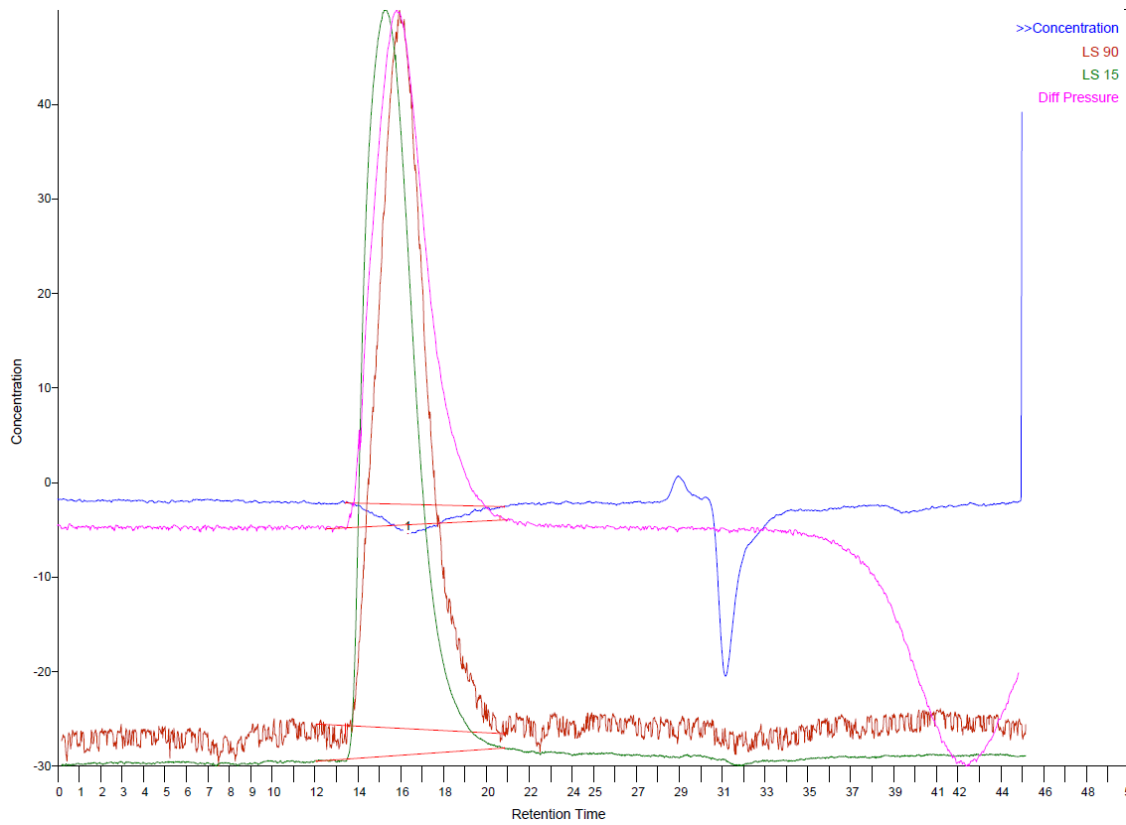


Abbildung 301: HT-GPC-Kurve von Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP}-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO (Tabelle 9, #1) (löslicher Anteil).

V.6 Repräsentative DSC-Kurven

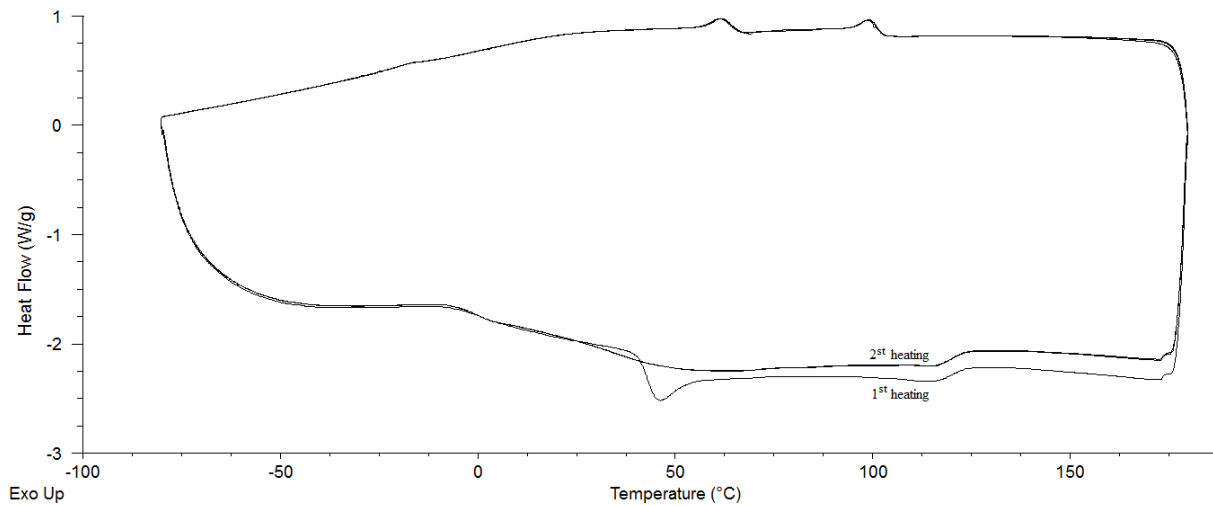


Abbildung 302: DSC-Kurve von Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP}, hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO (Tabelle 5, #4) (löslicher Anteil).

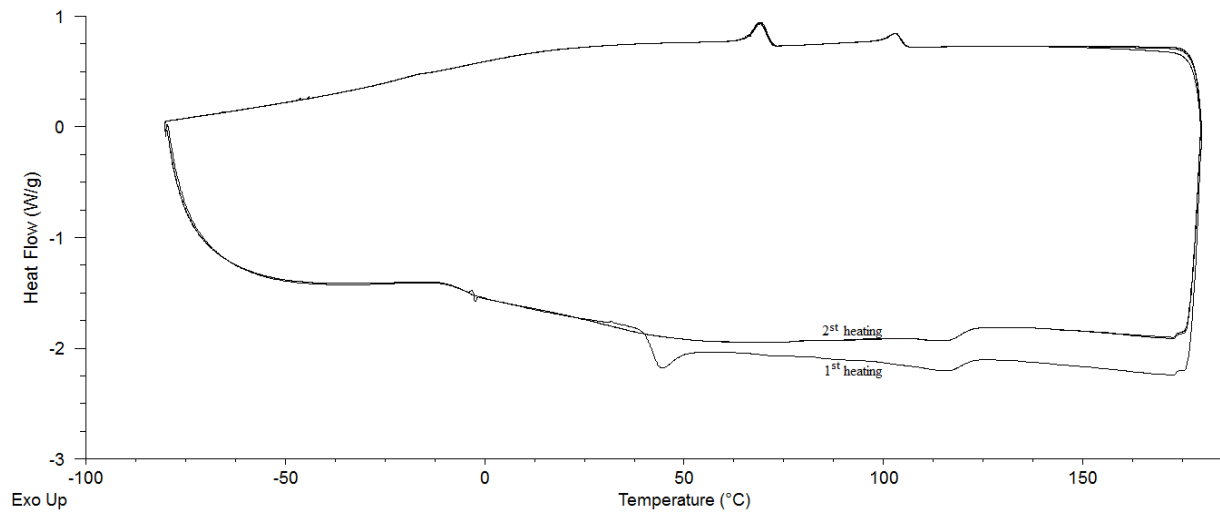


Abbildung 303: DSC-Kurve von Poly(E)-co-poly(NBE)_{VIP}-co-poly(CPE), hergestellt durch die Reaktion von Ti-1 mit MAO (Tabelle 9, #1) (löslicher Anteil).

V.7 Daten Einkristallröntgenstrukturanalysen

Die CCDC-Kennungen 1502539 (**5a**), 1502540 (**6a**), 1502541 (**Ti-1** durch Reaktion mit **5a**), 1502542 (**Ti-1** durch Reaktion mit **6a**) und 1502543 (**Ti.3**) enthalten die ergänzenden kristallographischen Daten dieser Verbindungen. Diese Daten können kostenlos vom *The Cambridge Crystallographic Data Center* bezogen werden.

V.7.1 Daten für Komplex Ti-4

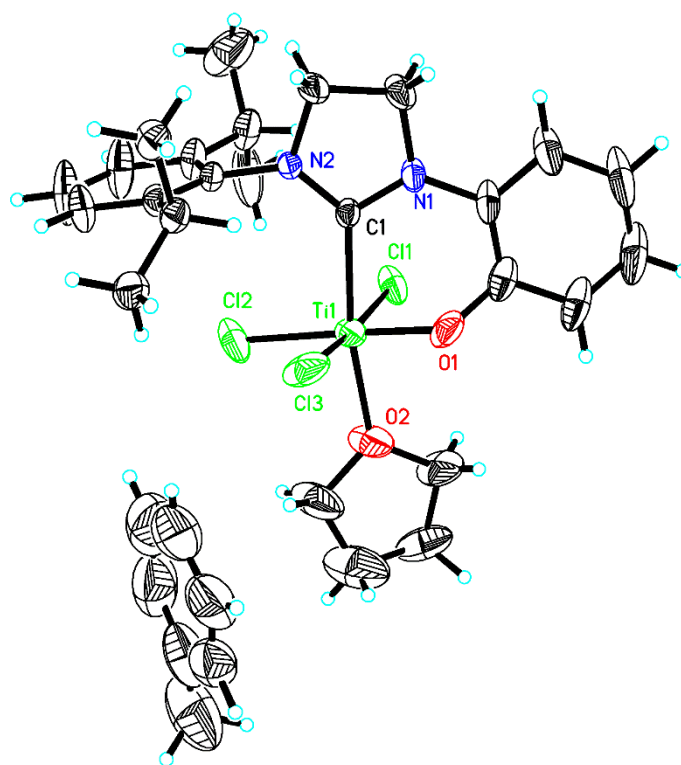


Abbildung 304: Einkristallröntgenstruktur von Komplex Ti-4.

Tabelle 14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplex Ti-4.

Identifikationsnummer	buch136
Summenformel	$C_{32}H_{41}Cl_3N_2O_2Ti$
Molekulargewicht	639.92
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 21/n
Dimension der Elementarzelle	a = 7.8341(5) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 35.151(2) Å, $\beta = 106.950(2)^\circ$ c = 12.2041(6) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3214.7(3) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.322 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.546 mm ⁻¹
F(000)	1344
Kristallgröße	0.80 x 0.54 x 0.23 mm
Θ -Bereich für die Datenerfassung	1.84 bis 26.50 °
Indexgrenzen	-9<=h<=9, -44<=k<=44, -15<=l<=15
Gesammelte Reflexe / unabhängige	26569 / 6665 [R(int) = 0.0295]
Vollständigkeit bis $\Theta = 26.00$	100 %
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Äquivalenten
Max. und Min. Transmission	0.7457 und 0.6175
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	6665 / 30 / 367
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.049
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0740, wR2 = 0.1716
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0929, wR2 = 0.1828
Extinktionskoeffizient	0.0021(5)
höchstes Maximum und tiefstes Minimum	1.054 und -1.306 e. Å ³

Tabelle 15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) and äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **Ti-4**. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	6156(1)	1558(1)	7400(1)	41(1)
Cl(1)	6102(1)	1701(1)	9263(1)	43(1)
Cl(2)	4340(1)	1039(1)	7339(1)	62(1)

C(3)	6540(2)	1391(1)	5665(1)	66(1)
N(1)	10203(4)	1507(1)	8745(3)	31(1)
O(1)	7492(4)	1984(1)	7474(3)	48(1)
C(1)	8751(4)	1290(1)	8266(3)	25(1)
N(2)	9246(3)	925(1)	8383(2)	25(1)
O(2)	3908(5)	1895(1)	6661(3)	75(1)
C(2)	11785(5)	1275(1)	9313(4)	46(1)
C(3)	11178(5)	875(1)	8932(4)	46(1)
C(4)	10265(5)	1908(1)	8876(4)	39(1)
C(5)	8892(6)	2139(1)	8233(4)	43(1)
C(6)	8988(8)	2535(1)	8367(5)	61(1)
C(7)	10406(8)	2698(1)	9147(6)	74(2)
C(8)	11770(7)	2477(2)	9784(6)	76(2)
C(9)	11733(6)	2079(1)	9647(5)	58(1)
C(10)	8126(4)	591(1)	8172(3)	28(1)
C(11)	7841(5)	393(1)	7143(3)	31(1)
C(12)	6776(6)	67(1)	6985(4)	47(1)
C(13)	6063(8)	-55(1)	7823(5)	72(2)
C(14)	6417(9)	137(1)	8846(5)	67(2)
C(15)	7465(6)	466(1)	9050(3)	40(1)
C(16)	8681(5)	509(1)	6224(3)	34(1)
C(17)	10387(5)	278(1)	6330(4)	43(1)
C(18)	7378(6)	464(1)	5016(4)	44(1)
C(19)	7876(6)	658(1)	10210(4)	44(1)
C(20)	6157(8)	762(2)	10516(5)	75(2)
C(21)	9049(11)	405(2)	11120(5)	94(2)
C(22)	3713(8)	2294(2)	6898(5)	70(2)
C(23)	1830(8)	2389(2)	6231(5)	75(2)
C(24)	1285(10)	2095(3)	5327(6)	105(2)
C(25)	2305(9)	1765(2)	5789(6)	101(3)
C(1X)	699(10)	1552(2)	2233(5)	75(2)
C(2X)	2360(12)	1410(2)	2480(7)	101(2)
C(3X)	2970(15)	1130(3)	3229(7)	119(3)
C(4X)	1940(16)	1012(3)	3826(8)	112(3)
C(5X)	159(14)	1158(2)	3674(7)	110(3)

C(6X) -454(11) 1434(2) 2808(7) 94(2)
 C(7X) -2187(13) 1610(3) 2647(9) 139(4)

Tabelle 16: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **Ti-4**.

Ti(1)-O(1)	1.813(3)
Ti(1)-O(2)	2.095(3)
Ti(1)-C(1)	2.211(3)
Ti(1)-Cl(3)	2.2998(14)
Ti(1)-Cl(2)	2.3023(15)
Ti(1)-Cl(1)	2.3408(13)
N(1)-C(1)	1.355(4)
N(1)-C(4)	1.417(4)
N(1)-C(2)	1.477(5)
O(1)-C(5)	1.328(5)
C(1)-N(2)	1.333(4)
N(2)-C(10)	1.444(4)
N(2)-C(3)	1.476(4)
O(2)-C(22)	1.450(6)
O(2)-C(25)	1.462(6)
C(2)-C(3)	1.512(5)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900
C(4)-C(5)	1.391(6)
C(4)-C(9)	1.392(6)
C(5)-C(6)	1.403(5)
C(6)-C(7)	1.361(8)
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.368(9)
C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.406(7)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500

C(10)-C(15)	1.391(5)
C(10)-C(11)	1.396(5)
C(11)-C(12)	1.397(5)
C(11)-C(16)	1.511(5)
C(12)-C(13)	1.370(7)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.375(7)
C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.397(6)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(19)	1.516(5)
C(16)-C(17)	1.537(5)
C(16)-C(18)	1.538(5)
C(16)-H(16)	10.000
C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-C(21)	1.507(7)
C(19)-C(20)	1.542(7)
C(19)-H(19)	10.000
C(20)-H(20A)	0.9800
C(20)-H(20B)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800
C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800
C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-C(23)	1.500(7)
C(22)-H(22A)	0.9900
C(22)-H(22B)	0.9900
C(23)-C(24)	1.482(10)
C(23)-H(23A)	0.9900
C(23)-H(23B)	0.9900

C(24)-C(25)	1.426(9)
C(24)-H(24A)	0.9900
C(24)-H(24B)	0.9900
C(25)-H(25A)	0.9900
C(25)-H(25B)	0.9900
C(1X)-C(2X)	1.343(10)
C(1X)-C(6X)	1.360(9)
C(1X)-H(1X)	0.9500
C(2X)-C(3X)	1.333(11)
C(2X)-H(2X)	0.9500
C(3X)-C(4X)	1.303(13)
C(3X)-H(3X)	0.9500
C(4X)-C(5X)	1.448(13)
C(4X)-H(4X)	0.9500
C(5X)-C(6X)	1.411(12)
C(5X)-H(5X)	0.9500
C(6X)-C(7X)	1.452(12)
C(7X)-H(7X1)	0.9800
C(7X)-H(7X2)	0.9800
C(7X)-H(7X3)	0.9800
O(1)-Ti(1)-O(2)	87.49(16)
O(1)-Ti(1)-C(1)	83.75(13)
O(2)-Ti(1)-C(1)	170.86(14)
O(1)-Ti(1)-Cl(3)	91.59(11)
O(2)-Ti(1)-Cl(3)	93.84(11)
C(1)-Ti(1)-Cl(3)	89.02(9)
O(1)-Ti(1)-Cl(2)	176.65(11)
O(2)-Ti(1)-Cl(2)	90.01(13)
C(1)-Ti(1)-Cl(2)	98.65(9)
Cl(3)-Ti(1)-Cl(2)	90.80(6)
O(1)-Ti(1)-Cl(1)	87.02(10)
O(2)-Ti(1)-Cl(1)	92.64(11)
C(1)-Ti(1)-Cl(1)	84.33(9)
Cl(3)-Ti(1)-Cl(1)	173.31(5)

Cl(2)-Ti(1)-Cl(1)	90.87(5)
C(1)-N(1)-C(4)	127.4(3)
C(1)-N(1)-C(2)	112.0(3)
C(4)-N(1)-C(2)	120.0(3)
C(5)-O(1)-Ti(1)	136.1(3)
N(2)-C(1)-N(1)	108.3(3)
N(2)-C(1)-Ti(1)	131.3(2)
N(1)-C(1)-Ti(1)	120.3(2)
C(1)-N(2)-C(10)	128.3(3)
C(1)-N(2)-C(3)	113.0(3)
C(10)-N(2)-C(3)	118.3(3)
C(22)-O(2)-C(25)	109.1(4)
C(22)-O(2)-Ti(1)	125.8(3)
C(25)-O(2)-Ti(1)	125.0(3)
N(1)-C(2)-C(3)	102.9(3)
N(1)-C(2)-H(2A)	111.2
C(3)-C(2)-H(2A)	111.2
N(1)-C(2)-H(2B)	111.2
C(3)-C(2)-H(2B)	111.2
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.1
N(2)-C(3)-C(2)	102.6(3)
N(2)-C(3)-H(3A)	111.3
C(2)-C(3)-H(3A)	111.3
N(2)-C(3)-H(3B)	111.3
C(2)-C(3)-H(3B)	111.3
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.2
C(5)-C(4)-C(9)	118.7(4)
C(5)-C(4)-N(1)	121.3(4)
C(9)-C(4)-N(1)	120.0(4)
O(1)-C(5)-C(4)	120.0(3)
O(1)-C(5)-C(6)	119.6(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120.4(5)
C(7)-C(6)-C(5)	120.4(5)
C(7)-C(6)-H(6)	119.8
C(5)-C(6)-H(6)	119.8

C(6)-C(7)-C(8)	120.0(4)
C(6)-C(7)-H(7)	120.0
C(8)-C(7)-H(7)	120.0
C(7)-C(8)-C(9)	120.9(5)
C(7)-C(8)-H(8)	119.6
C(9)-C(8)-H(8)	119.6
C(4)-C(9)-C(8)	119.6(5)
C(4)-C(9)-H(9)	120.2
C(8)-C(9)-H(9)	120.2
C(15)-C(10)-C(11)	122.5(3)
C(15)-C(10)-N(2)	117.6(3)
C(11)-C(10)-N(2)	119.8(3)
C(10)-C(11)-C(12)	117.7(3)
C(10)-C(11)-C(16)	122.9(3)
C(12)-C(11)-C(16)	119.4(3)
C(13)-C(12)-C(11)	120.8(4)
C(13)-C(12)-H(12)	119.6
C(11)-C(12)-H(12)	119.6
C(12)-C(13)-C(14)	120.4(4)
C(12)-C(13)-H(13)	119.8
C(14)-C(13)-H(13)	119.8
C(13)-C(14)-C(15)	121.4(4)
C(13)-C(14)-H(14)	119.3
C(15)-C(14)-H(14)	119.3
C(10)-C(15)-C(14)	117.1(4)
C(10)-C(15)-C(19)	123.6(3)
C(14)-C(15)-C(19)	119.2(4)
C(11)-C(16)-C(17)	110.6(3)
C(11)-C(16)-C(18)	111.9(3)
C(17)-C(16)-C(18)	110.1(3)
C(11)-C(16)-H(16)	108.0
C(17)-C(16)-H(16)	108.0
C(18)-C(16)-H(16)	108.0
C(16)-C(17)-H(17A)	109.5
C(16)-C(17)-H(17B)	109.5

H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(16)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(16)-C(18)-H(18A)	109.5
C(16)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(16)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(21)-C(19)-C(15)	110.0(4)
C(21)-C(19)-C(20)	110.5(5)
C(15)-C(19)-C(20)	111.7(4)
C(21)-C(19)-H(19)	108.2
C(15)-C(19)-H(19)	108.2
C(20)-C(19)-H(19)	108.2
C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(19)-C(21)-H(21A)	109.5
C(19)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(19)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
O(2)-C(22)-C(23)	104.6(5)
O(2)-C(22)-H(22A)	110.8
C(23)-C(22)-H(22A)	110.8
O(2)-C(22)-H(22B)	110.8
C(23)-C(22)-H(22B)	110.8
H(22A)-C(22)-H(22B)	108.9
C(24)-C(23)-C(22)	105.8(5)

C(24)-C(23)-H(23A)	110.6
C(22)-C(23)-H(23A)	110.6
C(24)-C(23)-H(23B)	110.6
C(22)-C(23)-H(23B)	110.6
H(23A)-C(23)-H(23B)	108.7
C(25)-C(24)-C(23)	105.4(5)
C(25)-C(24)-H(24A)	110.7
C(23)-C(24)-H(24A)	110.7
C(25)-C(24)-H(24B)	110.7
C(23)-C(24)-H(24B)	110.7
H(24A)-C(24)-H(24B)	108.8
C(24)-C(25)-O(2)	107.4(6)
C(24)-C(25)-H(25A)	110.2
O(2)-C(25)-H(25A)	110.2
C(24)-C(25)-H(25B)	110.2
O(2)-C(25)-H(25B)	110.2
H(25A)-C(25)-H(25B)	108.5
C(2X)-C(1X)-C(6X)	121.2(8)
C(2X)-C(1X)-H(1X)	119.4
C(6X)-C(1X)-H(1X)	119.4
C(3X)-C(2X)-C(1X)	123.9(10)
C(3X)-C(2X)-H(2X)	118.0
C(1X)-C(2X)-H(2X)	118.0
C(4X)-C(3X)-C(2X)	117.5(11)
C(4X)-C(3X)-H(3X)	121.3
C(2X)-C(3X)-H(3X)	121.3
C(3X)-C(4X)-C(5X)	123.2(10)
C(3X)-C(4X)-H(4X)	118.4
C(5X)-C(4X)-H(4X)	118.4
C(6X)-C(5X)-C(4X)	116.4(8)
C(6X)-C(5X)-H(5X)	121.8
C(4X)-C(5X)-H(5X)	121.8
C(1X)-C(6X)-C(5X)	117.6(8)
C(1X)-C(6X)-C(7X)	122.5(9)
C(5X)-C(6X)-C(7X)	119.6(9)

C(6X)-C(7X)-H(7X1)	109.5
C(6X)-C(7X)-H(7X2)	109.5
H(7X1)-C(7X)-H(7X2)	109.5
C(6X)-C(7X)-H(7X3)	109.5
H(7X1)-C(7X)-H(7X3)	109.5
H(7X2)-C(7X)-H(7X3)	109.5

Tabelle 17: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **Ti-4**. Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	36(1)	31(1)	48(1)	-14(1)	-4(1)	13(1)
Cl(1)	30(1)	43(1)	58(1)	-25(1)	14(1)	-7(1)
Cl(2)	27(1)	54(1)	97(1)	-45(1)	6(1)	-2(1)
Cl(3)	98(1)	45(1)	40(1)	-9(1)	-4(1)	40(1)
N(1)	25(1)	22(1)	48(2)	-9(1)	12(1)	-5(1)
O(1)	69(2)	23(1)	46(2)	-3(1)	11(2)	12(1)
C(1)	25(2)	20(2)	31(2)	-5(1)	9(1)	-1(1)
N(2)	20(1)	20(1)	33(2)	-3(1)	4(1)	-1(1)
O(2)	66(2)	61(2)	71(2)	-37(2)	-24(2)	42(2)
C(2)	22(2)	38(2)	71(3)	-22(2)	4(2)	2(2)
C(3)	24(2)	36(2)	69(3)	-14(2)	-3(2)	5(2)
C(4)	37(2)	26(2)	61(3)	-16(2)	28(2)	-12(2)
C(5)	58(3)	25(2)	57(3)	-6(2)	33(2)	-2(2)
C(6)	81(4)	23(2)	93(4)	-11(2)	49(3)	-4(2)
C(7)	77(4)	30(2)	134(5)	-29(3)	64(4)	-18(2)
C(8)	55(3)	54(3)	132(5)	-54(3)	46(3)	-33(3)
C(9)	38(2)	45(3)	96(4)	-33(3)	29(2)	-16(2)
C(10)	28(2)	19(2)	35(2)	-3(1)	7(1)	-2(1)
C(11)	30(2)	27(2)	36(2)	-6(1)	9(2)	-1(1)
C(12)	59(3)	38(2)	47(2)	-21(2)	20(2)	-19(2)
C(13)	106(4)	45(3)	84(4)	-32(3)	57(3)	-47(3)
C(14)	114(5)	41(3)	67(3)	-20(2)	57(3)	-40(3)
C(15)	60(3)	24(2)	39(2)	-6(2)	21(2)	-10(2)
C(16)	38(2)	27(2)	38(2)	-6(2)	12(2)	2(2)

C(17)	40(2)	40(2)	50(2)	-14(2)	15(2)	5(2)
C(18)	53(3)	38(2)	39(2)	-6(2)	9(2)	5(2)
C(19)	71(3)	28(2)	37(2)	-3(2)	21(2)	-7(2)
C(20)	103(4)	68(3)	80(4)	-37(3)	65(4)	-50(3)
C(21)	161(6)	65(3)	45(3)	4(3)	12(3)	37(4)
C(22)	79(4)	52(3)	68(3)	-13(2)	3(3)	42(3)
C(23)	80(4)	79(4)	68(4)	23(3)	27(3)	49(3)
C(24)	75(4)	150(6)	79(4)	-16(4)	3(3)	41(4)
C(25)	73(4)	95(4)	94(4)	-54(3)	-37(3)	48(3)
C(1X)	91(5)	80(4)	50(3)	-1(3)	16(3)	-15(3)
C(2X)	98(6)	98(6)	87(5)	-27(4)	-2(4)	-7(5)
C(3X)	158(9)	91(6)	75(5)	-38(5)	-18(6)	5(6)
C(4X)	157(7)	88(5)	86(5)	-18(4)	27(5)	-12(5)
C(5X)	154(6)	83(4)	96(5)	-6(4)	41(5)	-43(4)
C(6X)	103(5)	100(5)	85(5)	-45(4)	35(4)	-34(4)
C(7X)	115(7)	162(9)	142(8)	-86(7)	40(6)	-24(7)

Tabelle 18: Wasserstoff Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Ti-4.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	12100	1300	10157	55
H(2B)	12826	1349	9057	55
H(3A)	11782	778	8381	56
H(3B)	11407	700	9594	56
H(6)	8058	2690	7911	73
H(7)	10448	2966	9248	88
H(8)	12755	2592	10327	91
H(9)	12704	1928	10078	69
H(12)	6543	-71	6288	57
H(13)	5321	-274	7697	86
H(14)	5939	44	9426	81
H(16)	9019	783	6340	41
H(17A)	11228	317	7091	64
H(17B)	10932	362	5743	64
H(17C)	10087	7	6221	64

H(18A)	7157	193	4843	67
H(18B)	7898	579	4454	67
H(18C)	6250	591	4980	67
H(19)	8544	898	10180	53
H(20A)	5492	530	10564	113
H(20B)	5417	929	9922	113
H(20C)	6470	894	11255	113
H(21A)	8465	158	11114	141
H(21B)	9247	525	11872	141
H(21C)	10197	368	10966	141
H(22A)	4572	2451	6640	84
H(22B)	3909	2336	7727	84
H(23A)	1042	2384	6734	90
H(23B)	1769	2646	5886	90
H(24A)	-8	2041	5146	126
H(24B)	1547	2179	4619	126
H(25A)	2635	1625	5177	121
H(25B)	1602	1594	6134	121
H(1X)	324	1737	1647	90
H(2X)	3146	1515	2097	121
H(3X)	4113	1021	3323	143
H(4X)	2379	821	4388	135
H(5X)	-559	1073	4133	132
H(7X1)	-2033	1884	2794	209
H(7X2)	-2766	1497	3181	209
H(7X3)	-2931	1568	1859	209

Tabelle 19: Torsionswinkel [°] für Ti-4.

O(2)-Ti(1)-O(1)-C(5)	138.6(4)
C(1)-Ti(1)-O(1)-C(5)	-38.8(4)
Cl(3)-Ti(1)-O(1)-C(5)	-127.7(4)
Cl(2)-Ti(1)-O(1)-C(5)	96.9(19)
Cl(1)-Ti(1)-O(1)-C(5)	45.8(4)
C(4)-N(1)-C(1)-N(2)	-175.8(4)

C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	-4.9(4)
C(4)-N(1)-C(1)-Ti(1)	7.2(5)
C(2)-N(1)-C(1)-Ti(1)	178.1(3)
O(1)-Ti(1)-C(1)-N(2)	-162.5(3)
O(2)-Ti(1)-C(1)-N(2)	-179.1(9)
Cl(3)-Ti(1)-C(1)-N(2)	-70.8(3)
Cl(2)-Ti(1)-C(1)-N(2)	19.9(3)
Cl(1)-Ti(1)-C(1)-N(2)	109.9(3)
O(1)-Ti(1)-C(1)-N(1)	13.8(3)
O(2)-Ti(1)-C(1)-N(1)	-2.9(11)
Cl(3)-Ti(1)-C(1)-N(1)	105.5(3)
Cl(2)-Ti(1)-C(1)-N(1)	-163.9(3)
Cl(1)-Ti(1)-C(1)-N(1)	-73.8(3)
N(1)-C(1)-N(2)-C(10)	169.4(3)
Ti(1)-C(1)-N(2)-C(10)	-14.0(5)
N(1)-C(1)-N(2)-C(3)	-2.6(4)
Ti(1)-C(1)-N(2)-C(3)	174.0(3)
O(1)-Ti(1)-O(2)-C(22)	-31.6(5)
C(1)-Ti(1)-O(2)-C(22)	-15.0(13)
Cl(3)-Ti(1)-O(2)-C(22)	-123.0(5)
Cl(2)-Ti(1)-O(2)-C(22)	146.2(5)
Cl(1)-Ti(1)-O(2)-C(22)	55.3(5)
O(1)-Ti(1)-O(2)-C(25)	146.1(6)
C(1)-Ti(1)-O(2)-C(25)	162.7(9)
Cl(3)-Ti(1)-O(2)-C(25)	54.7(6)
Cl(2)-Ti(1)-O(2)-C(25)	-36.1(6)
Cl(1)-Ti(1)-O(2)-C(25)	-127.0(6)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	9.8(5)
C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	-178.5(4)
C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	8.5(5)
C(10)-N(2)-C(3)-C(2)	-164.4(3)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-10.2(5)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-18.5(6)
C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	171.3(4)
C(1)-N(1)-C(4)-C(9)	162.5(4)

C(2)-N(1)-C(4)-C(9)	-7.7(6)
Ti(1)-O(1)-C(5)-C(4)	38.3(6)
Ti(1)-O(1)-C(5)-C(6)	-142.8(4)
C(9)-C(4)-C(5)-O(1)	178.6(4)
N(1)-C(4)-C(5)-O(1)	-0.4(6)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.3(6)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.3(4)
O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	179.5(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.6(7)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.7(8)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.0(9)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	2.0(7)
N(1)-C(4)-C(9)-C(8)	-179.0(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	-1.9(9)
C(1)-N(2)-C(10)-C(15)	-84.8(5)
C(3)-N(2)-C(10)-C(15)	86.7(4)
C(1)-N(2)-C(10)-C(11)	99.3(4)
C(3)-N(2)-C(10)-C(11)	-89.1(4)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	3.1(6)
N(2)-C(10)-C(11)-C(12)	178.8(3)
C(15)-C(10)-C(11)-C(16)	-174.7(4)
N(2)-C(10)-C(11)-C(16)	0.9(5)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.0(7)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	177.0(5)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.4(9)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.7(10)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-2.8(6)
N(2)-C(10)-C(15)-C(14)	-178.6(4)
C(11)-C(10)-C(15)-C(19)	175.0(4)
N(2)-C(10)-C(15)-C(19)	-0.7(6)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0.4(9)
C(13)-C(14)-C(15)-C(19)	-177.6(6)
C(10)-C(11)-C(16)-C(17)	96.6(4)
C(12)-C(11)-C(16)-C(17)	-81.3(5)
C(10)-C(11)-C(16)-C(18)	-140.3(4)

C(12)-C(11)-C(16)-C(18)	41.8(5)
C(10)-C(15)-C(19)-C(21)	-111.0(6)
C(14)-C(15)-C(19)-C(21)	66.8(7)
C(10)-C(15)-C(19)-C(20)	125.9(5)
C(14)-C(15)-C(19)-C(20)	-56.3(6)
C(25)-O(2)-C(22)-C(23)	6.5(7)
Ti(1)-O(2)-C(22)-C(23)	-175.5(4)
O(2)-C(22)-C(23)-C(24)	-21.1(7)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	28.3(9)
C(23)-C(24)-C(25)-O(2)	-24.3(9)
C(22)-O(2)-C(25)-C(24)	11.2(9)
Ti(1)-O(2)-C(25)-C(24)	-166.8(5)
C(6X)-C(1X)-C(2X)-C(3X)	4.9(11)
C(1X)-C(2X)-C(3X)-C(4X)	-6.3(12)
C(2X)-C(3X)-C(4X)-C(5X)	2.8(12)
C(3X)-C(4X)-C(5X)-C(6X)	1.7(12)
C(2X)-C(1X)-C(6X)-C(5X)	0.2(10)
C(2X)-C(1X)-C(6X)-C(7X)	173.3(7)
C(4X)-C(5X)-C(6X)-C(1X)	-3.2(10)
C(4X)-C(5X)-C(6X)-C(7X)	-176.5(7)

V.7.2 Daten für Komplex Ti-9

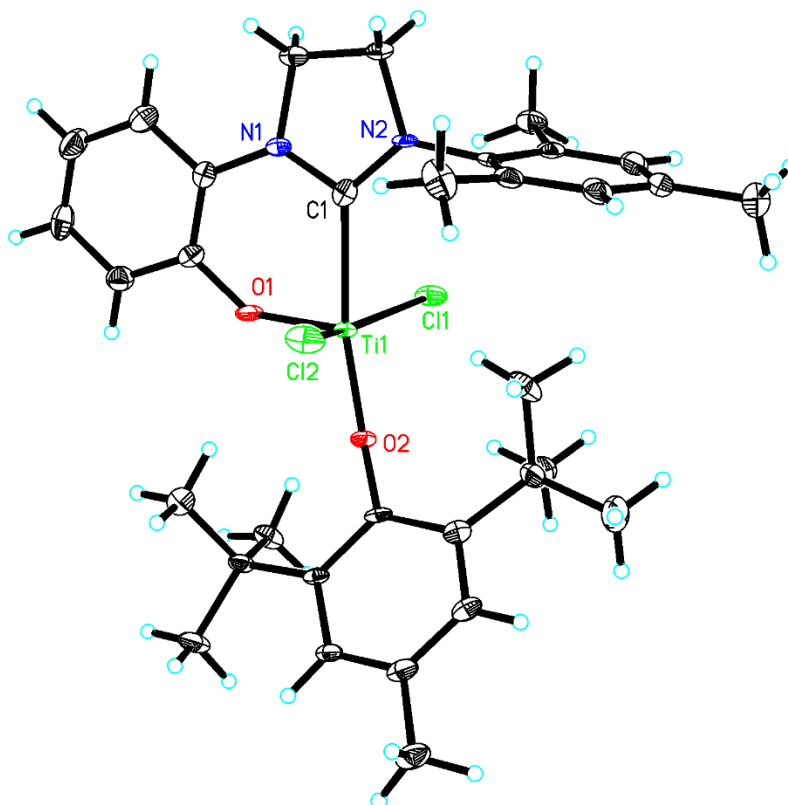


Abbildung 305: Einkristallröntgenstruktur von Komplex Ti-9.

Tabelle 20: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplex Ti-9.

Identifikationsnummer	buch177
Summenformel	$C_{35}H_{46}Cl_6N_2O_2Ti$
Molekulargewicht	787.34
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P 21/n
Dimension der Elementarzelle	$a = 8.9437(6)$ Å, $\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.9301(12)$ Å, $\beta = 91.716(3)^\circ$
	$c = 24.8733(17)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3764.6(4)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.389 Mg/m ³

Absorptionskoeffizient	0.687 mm ⁻¹
F(000)	1640
Kristallgröße	0.79 x 0.54 x 0.41 mm
Θ-Bereich für die Datenerfassung	2.03 bis 25.00 °
Indexgrenzen	-10<=h<=10, -19<=k<=19, -29<=l<=29
Gesammelte Reflexe / unabhängige	26301 / 6454 [R(int) = 0.0350]
Vollständigkeit bis Θ = 25.00	97.3 %
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Äquivalenten
Max. und Min. Transmission	0.7457 und 0.6144
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	6454 / 12 / 425
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.055
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0956, wR2 = 0.2274
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1146, wR2 = 0.2347
höchstes Maximum und tiefstes Minimum	1.956 und -1.406 e. Å ³

Tabelle 21: Atomkoordinaten (x 10⁴) and äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Ti-9. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	53(1)	4153(1)	2038(1)	12(1)
Cl(1)	-1237(2)	4796(1)	1360(1)	20(1)
Cl(2)	2157(2)	3509(1)	2385(1)	24(1)
O(1)	-571(5)	4632(3)	2631(2)	17(1)
N(1)	1709(6)	5751(3)	2362(2)	15(1)
C(1)	1621(7)	5189(4)	1972(2)	14(1)
O(2)	-943(5)	3218(2)	1983(2)	14(1)
N(2)	2512(6)	5409(3)	1577(2)	14(1)
C(2)	2650(7)	6437(4)	2210(3)	19(1)
C(3)	3332(7)	6157(4)	1690(3)	19(1)
C(4)	924(7)	5780(4)	2848(2)	15(1)

C(5)	-168(7)	5223(4)	2979(2)	15(1)
C(6)	-895(7)	5270(4)	3461(3)	21(1)
C(7)	-595(8)	5898(5)	3812(3)	27(2)
C(8)	443(8)	6447(5)	3684(3)	28(2)
C(9)	1217(8)	6396(4)	3209(3)	23(2)
C(10)	2788(7)	5015(4)	1078(2)	14(1)
C(11)	2047(7)	5291(4)	611(3)	18(1)
C(12)	2395(7)	4936(4)	123(3)	20(1)
C(13)	3467(8)	4340(4)	91(3)	22(2)
C(14)	4204(7)	4112(4)	560(3)	21(1)
C(15)	3909(7)	4442(4)	1060(3)	18(1)
C(16)	975(8)	5984(4)	613(3)	22(2)
C(17)	3808(10)	3967(5)	-441(3)	33(2)
C(18)	4837(7)	4194(5)	1550(3)	28(2)
C(19)	-989(7)	2411(4)	1960(2)	13(1)
C(20)	-1562(6)	1984(4)	2398(2)	12(1)
C(21)	-1411(7)	1163(4)	2388(2)	15(1)
C(22)	-714(7)	769(4)	1970(3)	20(1)
C(23)	-304(7)	1206(4)	1527(3)	18(1)
C(24)	-471(7)	2023(4)	1496(3)	16(1)
C(25)	-2398(7)	2393(4)	2853(2)	16(1)
C(26)	-3640(7)	2922(4)	2617(3)	22(2)
C(27)	-3164(8)	1786(4)	3216(3)	23(2)
C(28)	-1306(8)	2867(4)	3221(3)	23(2)
C(29)	-215(8)	2457(4)	962(3)	21(2)
C(30)	-1719(8)	2852(4)	788(3)	26(2)
C(31)	1038(8)	3073(4)	997(3)	26(2)
C(32)	182(12)	1873(5)	514(3)	41(2)
C(33)	-447(8)	-109(4)	1999(3)	24(2)
C(1X)	2665(12)	8909(6)	1185(4)	55(3)
CI(1X)	1576(4)	8074(2)	1115(1)	69(1)
CI(2X)	2159(4)	9624(2)	717(2)	82(1)
C(1Y)	3790(20)	10842(12)	-201(7)	124(6)
CI(1Y)	2070(5)	10747(3)	-480(2)	124(2)
CI(2Y)	4551(9)	11790(3)	-215(2)	158(3)

Tabelle 22: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **Ti-9**.

Ti(1)-O(1)	1.787(4)
Ti(1)-O(2)	1.819(4)
Ti(1)-C(1)	2.254(7)
Ti(1)-Cl(1)	2.2909(19)
Ti(1)-Cl(2)	2.3190(19)
O(1)-C(5)	1.364(7)
N(1)-C(1)	1.359(8)
N(1)-C(4)	1.417(8)
N(1)-C(2)	1.489(8)
C(1)-N(2)	1.337(8)
O(2)-C(19)	1.368(7)
N(2)-C(10)	1.439(8)
N(2)-C(3)	1.485(8)
C(2)-C(3)	1.524(9)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900
C(4)-C(9)	1.398(9)
C(4)-C(5)	1.403(9)
C(5)-C(6)	1.383(9)
C(6)-C(7)	1.397(10)
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.359(11)
C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.390(10)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(15)	1.397(9)
C(10)-C(11)	1.400(9)
C(11)-C(12)	1.398(9)
C(11)-C(16)	1.516(10)

C(12)-C(13)	1.397(10)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.378(10)
C(13)-C(17)	1.505(9)
C(14)-C(15)	1.395(9)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(18)	1.513(9)
C(16)-H(16A)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800
C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-C(24)	1.417(9)
C(19)-C(20)	1.418(9)
C(20)-C(21)	1.396(9)
C(20)-C(25)	1.538(9)
C(21)-C(22)	1.397(9)
C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(23)	1.386(10)
C(22)-C(33)	1.508(9)
C(23)-C(24)	1.394(9)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(29)	1.541(9)
C(25)-C(26)	1.530(9)
C(25)-C(27)	1.542(9)
C(25)-C(28)	1.543(9)
C(26)-H(26A)	0.9800
C(26)-H(26B)	0.9800
C(26)-H(26C)	0.9800
C(27)-H(27A)	0.9800
C(27)-H(27B)	0.9800

C(27)-H(27C)	0.9800
C(28)-H(28A)	0.9800
C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800
C(29)-C(31)	1.533(10)
C(29)-C(32)	1.539(10)
C(29)-C(30)	1.552(10)
C(30)-H(30A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800
C(31)-H(31A)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800
C(32)-H(32A)	0.9800
C(32)-H(32B)	0.9800
C(32)-H(32C)	0.9800
C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800
C(33)-H(33C)	0.9800
C(1X)-Cl(1X)	1.723(10)
C(1X)-Cl(2X)	1.730(10)
C(1X)-H(1X1)	0.9900
C(1X)-H(1X2)	0.9900
C(1Y)-Cl(1Y)	1.672(18)
C(1Y)-Cl(2Y)	1.745(19)
C(1Y)-H(1Y1)	0.9900
C(1Y)-H(1Y2)	0.9900
O(1)-Ti(1)-O(2)	107.00(19)
O(1)-Ti(1)-C(1)	85.3(2)
O(2)-Ti(1)-C(1)	167.3(2)
O(1)-Ti(1)-Cl(1)	103.29(16)
O(2)-Ti(1)-Cl(1)	97.08(14)
C(1)-Ti(1)-Cl(1)	82.96(16)
O(1)-Ti(1)-Cl(2)	100.15(16)

O(2)-Ti(1)-Cl(2)	90.50(14)
C(1)-Ti(1)-Cl(2)	83.88(16)
Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	151.98(8)
C(5)-O(1)-Ti(1)	140.6(4)
C(1)-N(1)-C(4)	127.8(5)
C(1)-N(1)-C(2)	112.8(5)
C(4)-N(1)-C(2)	119.2(5)
N(2)-C(1)-N(1)	107.7(5)
N(2)-C(1)-Ti(1)	131.1(4)
N(1)-C(1)-Ti(1)	121.1(4)
C(19)-O(2)-Ti(1)	152.4(4)
C(1)-N(2)-C(10)	128.8(5)
C(1)-N(2)-C(3)	113.7(5)
C(10)-N(2)-C(3)	117.5(5)
N(1)-C(2)-C(3)	102.5(5)
N(1)-C(2)-H(2A)	111.3
C(3)-C(2)-H(2A)	111.3
N(1)-C(2)-H(2B)	111.3
C(3)-C(2)-H(2B)	111.3
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.2
N(2)-C(3)-C(2)	102.5(5)
N(2)-C(3)-H(3A)	111.3
C(2)-C(3)-H(3A)	111.3
N(2)-C(3)-H(3B)	111.3
C(2)-C(3)-H(3B)	111.3
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.2
C(9)-C(4)-C(5)	118.1(6)
C(9)-C(4)-N(1)	119.1(6)
C(5)-C(4)-N(1)	122.8(6)
O(1)-C(5)-C(6)	118.0(6)
O(1)-C(5)-C(4)	121.3(5)
C(6)-C(5)-C(4)	120.7(6)
C(5)-C(6)-C(7)	120.0(6)
C(5)-C(6)-H(6)	120.0
C(7)-C(6)-H(6)	120.0

C(8)-C(7)-C(6)	119.6(6)
C(8)-C(7)-H(7)	120.2
C(6)-C(7)-H(7)	120.2
C(7)-C(8)-C(9)	121.2(7)
C(7)-C(8)-H(8)	119.4
C(9)-C(8)-H(8)	119.4
C(8)-C(9)-C(4)	120.3(7)
C(8)-C(9)-H(9)	119.9
C(4)-C(9)-H(9)	119.9
C(15)-C(10)-C(11)	121.9(6)
C(15)-C(10)-N(2)	119.5(6)
C(11)-C(10)-N(2)	118.2(6)
C(12)-C(11)-C(10)	117.7(6)
C(12)-C(11)-C(16)	119.5(6)
C(10)-C(11)-C(16)	122.7(6)
C(13)-C(12)-C(11)	122.0(6)
C(13)-C(12)-H(12)	119.0
C(11)-C(12)-H(12)	119.0
C(14)-C(13)-C(12)	117.8(6)
C(14)-C(13)-C(17)	121.5(7)
C(12)-C(13)-C(17)	120.7(6)
C(13)-C(14)-C(15)	123.0(7)
C(13)-C(14)-H(14)	118.5
C(15)-C(14)-H(14)	118.5
C(14)-C(15)-C(10)	117.5(6)
C(14)-C(15)-C(18)	119.5(6)
C(10)-C(15)-C(18)	123.0(6)
C(11)-C(16)-H(16A)	109.5
C(11)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(11)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(13)-C(17)-H(17A)	109.5
C(13)-C(17)-H(17B)	109.5

H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(13)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
O(2)-C(19)-C(24)	119.2(5)
O(2)-C(19)-C(20)	119.2(5)
C(24)-C(19)-C(20)	121.7(6)
C(21)-C(20)-C(19)	117.2(6)
C(21)-C(20)-C(25)	120.7(5)
C(19)-C(20)-C(25)	122.0(5)
C(20)-C(21)-C(22)	122.2(6)
C(20)-C(21)-H(21)	118.9
C(22)-C(21)-H(21)	118.9
C(23)-C(22)-C(21)	118.2(6)
C(23)-C(22)-C(33)	121.2(6)
C(21)-C(22)-C(33)	120.6(6)
C(22)-C(23)-C(24)	122.9(6)
C(22)-C(23)-H(23)	118.5
C(24)-C(23)-H(23)	118.5
C(23)-C(24)-C(19)	116.9(6)
C(23)-C(24)-C(29)	120.2(6)
C(19)-C(24)-C(29)	122.8(6)
C(26)-C(25)-C(20)	110.2(5)
C(26)-C(25)-C(27)	106.5(5)
C(20)-C(25)-C(27)	111.3(5)
C(26)-C(25)-C(28)	111.3(5)
C(20)-C(25)-C(28)	110.9(5)
C(27)-C(25)-C(28)	106.5(5)
C(25)-C(26)-H(26A)	109.5

C(25)-C(26)-H(26B)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(25)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(25)-C(27)-H(27A)	109.5
C(25)-C(27)-H(27B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(25)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(25)-C(28)-H(28A)	109.5
C(25)-C(28)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(25)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(31)-C(29)-C(32)	107.1(6)
C(31)-C(29)-C(24)	113.8(6)
C(32)-C(29)-C(24)	111.2(6)
C(31)-C(29)-C(30)	110.4(6)
C(32)-C(29)-C(30)	107.0(6)
C(24)-C(29)-C(30)	107.2(5)
C(29)-C(30)-H(30A)	109.5
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(29)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(29)-C(31)-H(31A)	109.5
C(29)-C(31)-H(31B)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(29)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5

C(29)-C(32)-H(32A)	109.5
C(29)-C(32)-H(32B)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(29)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
C(22)-C(33)-H(33A)	109.5
C(22)-C(33)-H(33B)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(22)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
Cl(1X)-C(1X)-Cl(2X)	111.7(5)
Cl(1X)-C(1X)-H(1X1)	109.3
Cl(2X)-C(1X)-H(1X1)	109.3
Cl(1X)-C(1X)-H(1X2)	109.3
Cl(2X)-C(1X)-H(1X2)	109.3
H(1X1)-C(1X)-H(1X2)	107.9
Cl(1Y)-C(1Y)-Cl(2Y)	115.9(12)
Cl(1Y)-C(1Y)-H(1Y1)	108.3
Cl(2Y)-C(1Y)-H(1Y1)	108.3
Cl(1Y)-C(1Y)-H(1Y2)	108.3
Cl(2Y)-C(1Y)-H(1Y2)	108.3
H(1Y1)-C(1Y)-H(1Y2)	107.4

Tabelle 23: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **Ti-9**. Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti(1)	12(1)	7(1)	17(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
Cl(1)	19(1)	13(1)	29(1)	6(1)	-5(1)	-2(1)
Cl(2)	15(1)	18(1)	38(1)	8(1)	-3(1)	2(1)
O(1)	18(2)	10(2)	24(2)	-3(2)	7(2)	-6(2)
N(1)	19(3)	8(3)	18(3)	0(2)	1(2)	-2(2)

C(1)	15(3)	11(3)	17(3)	0(2)	-5(2)	8(3)
O(2)	16(2)	7(2)	18(2)	1(2)	1(2)	-1(2)
N(2)	12(2)	12(2)	18(2)	-1(2)	3(2)	-8(2)
C(2)	19(3)	14(3)	24(3)	2(3)	0(3)	-4(3)
C(3)	16(3)	19(4)	21(3)	-1(3)	0(3)	-10(3)
C(4)	13(3)	16(3)	16(3)	-1(2)	-2(2)	5(3)
C(5)	14(3)	9(3)	20(3)	0(2)	-4(2)	5(2)
C(6)	20(3)	20(4)	23(3)	0(3)	2(3)	-3(3)
C(7)	30(4)	34(4)	17(3)	-10(3)	2(3)	6(3)
C(8)	30(4)	29(4)	26(4)	-12(3)	2(3)	-3(3)
C(9)	24(4)	19(4)	26(4)	-5(3)	-1(3)	1(3)
C(10)	14(3)	13(3)	16(3)	0(2)	4(2)	-9(2)
C(11)	15(3)	19(4)	21(3)	2(3)	-1(3)	-11(3)
C(12)	21(3)	20(4)	19(3)	4(3)	0(3)	-6(3)
C(13)	24(4)	23(4)	20(3)	-2(3)	7(3)	-10(3)
C(14)	16(3)	23(4)	24(3)	1(3)	6(3)	-4(3)
C(15)	14(3)	19(4)	21(3)	3(3)	1(3)	-7(3)
C(16)	23(4)	16(4)	27(4)	5(3)	-1(3)	-1(3)
C(17)	45(5)	33(5)	21(4)	-3(3)	6(3)	-7(4)
C(18)	14(3)	43(5)	26(4)	7(3)	2(3)	6(3)
C(19)	13(3)	5(3)	21(3)	1(2)	-3(2)	-2(2)
C(20)	10(3)	8(3)	18(3)	1(2)	-4(2)	-2(2)
C(21)	17(3)	9(3)	18(3)	3(2)	-6(2)	-4(2)
C(22)	22(3)	12(3)	24(3)	-1(3)	-7(3)	-2(3)
C(23)	19(3)	12(3)	24(3)	-4(3)	-2(3)	1(3)
C(24)	13(3)	14(3)	21(3)	-1(3)	-1(2)	0(3)
C(25)	19(3)	9(3)	20(3)	3(2)	3(3)	-1(3)
C(26)	20(3)	18(4)	26(4)	6(3)	7(3)	1(3)
C(27)	28(4)	12(4)	29(4)	5(3)	10(3)	-2(3)
C(28)	26(4)	22(4)	22(3)	-2(3)	1(3)	-3(3)
C(29)	30(4)	15(4)	18(3)	2(3)	7(3)	-1(3)
C(30)	35(4)	23(4)	20(3)	4(3)	-6(3)	-4(3)
C(31)	26(4)	25(4)	29(4)	10(3)	14(3)	3(3)
C(32)	78(7)	22(4)	25(4)	-4(3)	17(4)	5(4)
C(33)	30(3)	12(3)	30(3)	-2(2)	-4(3)	2(3)

C(1X)	52(6)	55(7)	58(6)	-1(5)	-14(5)	-4(5)
Cl(1X)	85(2)	49(2)	74(2)	0(1)	-6(2)	-19(1)
Cl(2X)	90(2)	57(2)	100(2)	20(2)	-2(2)	3(2)
C(1Y)	131(16)	136(17)	106(13)	-20(12)	-4(11)	-8(13)
Cl(1Y)	101(3)	196(5)	75(2)	-44(3)	5(2)	45(3)
Cl(2Y)	299(8)	109(4)	65(2)	10(2)	4(3)	-8(4)

Tabelle 24: Wasserstoff Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Ti-9.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3432	6548	2490	23
H(2B)	2035	6917	2150	23
H(3A)	3162	6545	1396	22
H(3B)	4420	6061	1739	22
H(6)	-1597	4875	3553	25
H(7)	-1114	5940	4139	33
H(8)	643	6874	3924	34
H(9)	1948	6783	3130	27
H(12)	1886	5106	-197	24
H(14)	4946	3712	543	25
H(16A)	1534	6477	569	33
H(16B)	460	5997	955	33
H(16C)	237	5928	316	33
H(17A)	4865	3815	-442	50
H(17B)	3598	4347	-731	50
H(17C)	3182	3497	-496	50
H(18A)	4956	3619	1550	42
H(18B)	4334	4358	1876	42
H(18C)	5824	4445	1540	42
H(21)	-1794	862	2676	18
H(23)	110	936	1232	22
H(26A)	-3195	3362	2422	32
H(26B)	-4240	3129	2909	32
H(26C)	-4282	2613	2369	32
H(27A)	-3651	2062	3509	35

H(27B)	-2412	1419	3366	35
H(27C)	-3914	1490	3003	35
H(28A)	-763	3250	3005	35
H(28B)	-592	2504	3397	35
H(28C)	-1869	3146	3494	35
H(30A)	-2008	3232	1063	39
H(30B)	-2495	2446	746	39
H(30C)	-1602	3127	445	39
H(31A)	758	3497	1242	40
H(31B)	1196	3294	639	40
H(31C)	1964	2823	1131	40
H(32A)	232	2156	171	62
H(32B)	-586	1461	485	62
H(32C)	1154	1630	601	62
H(33A)	-499	-333	1636	36
H(33B)	-1212	-356	2218	36
H(33C)	545	-211	2163	36
H(1X1)	3728	8766	1141	66
H(1X2)	2562	9127	1551	66
H(1Y1)	4465	10480	-389	149
H(1Y2)	3754	10668	178	149

Tabelle 25: Torsionswinkel [°] für Ti-9.

O(2)-Ti(1)-O(1)-C(5)	162.8(6)
C(1)-Ti(1)-O(1)-C(5)	-13.8(6)
Cl(1)-Ti(1)-O(1)-C(5)	-95.4(6)
Cl(2)-Ti(1)-O(1)-C(5)	69.1(6)
C(4)-N(1)-C(1)-N(2)	178.0(6)
C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	4.1(7)
C(4)-N(1)-C(1)-Ti(1)	1.6(8)
C(2)-N(1)-C(1)-Ti(1)	-172.3(4)
O(1)-Ti(1)-C(1)-N(2)	-170.8(6)
O(2)-Ti(1)-C(1)-N(2)	24.2(13)
Cl(1)-Ti(1)-C(1)-N(2)	-66.8(5)

Cl(2)-Ti(1)-C(1)-N(2)	88.4(5)
O(1)-Ti(1)-C(1)-N(1)	4.7(5)
O(2)-Ti(1)-C(1)-N(1)	-160.3(8)
Cl(1)-Ti(1)-C(1)-N(1)	108.7(5)
Cl(2)-Ti(1)-C(1)-N(1)	-96.1(5)
O(1)-Ti(1)-O(2)-C(19)	-119.7(9)
C(1)-Ti(1)-O(2)-C(19)	44.7(15)
Cl(1)-Ti(1)-O(2)-C(19)	134.1(9)
Cl(2)-Ti(1)-O(2)-C(19)	-18.9(9)
N(1)-C(1)-N(2)-C(10)	-179.4(6)
Ti(1)-C(1)-N(2)-C(10)	-3.5(10)
N(1)-C(1)-N(2)-C(3)	2.0(7)
Ti(1)-C(1)-N(2)-C(3)	177.9(4)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	-8.0(7)
C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	177.5(5)
C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	-6.8(7)
C(10)-N(2)-C(3)-C(2)	174.4(5)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	8.2(6)
C(1)-N(1)-C(4)-C(9)	177.4(6)
C(2)-N(1)-C(4)-C(9)	-9.0(8)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-4.2(9)
C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	169.3(6)
Ti(1)-O(1)-C(5)-C(6)	-166.7(5)
Ti(1)-O(1)-C(5)-C(4)	14.8(10)
C(9)-C(4)-C(5)-O(1)	176.2(6)
N(1)-C(4)-C(5)-O(1)	-2.2(9)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-2.2(9)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	179.4(6)
O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-175.4(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	3.1(10)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.9(11)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.1(11)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	0.9(11)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	0.3(10)
N(1)-C(4)-C(9)-C(8)	178.7(6)

C(1)-N(2)-C(10)-C(15)	-87.1(8)
C(3)-N(2)-C(10)-C(15)	91.5(7)
C(1)-N(2)-C(10)-C(11)	100.8(8)
C(3)-N(2)-C(10)-C(11)	-80.6(7)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	4.1(9)
N(2)-C(10)-C(11)-C(12)	176.0(5)
C(15)-C(10)-C(11)-C(16)	-171.9(6)
N(2)-C(10)-C(11)-C(16)	0.0(9)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.5(9)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	174.6(6)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.9(10)
C(11)-C(12)-C(13)-C(17)	179.7(6)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.9(10)
C(17)-C(13)-C(14)-C(15)	-179.7(6)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	1.5(10)
C(13)-C(14)-C(15)-C(18)	-176.2(6)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-4.1(9)
N(2)-C(10)-C(15)-C(14)	-175.9(5)
C(11)-C(10)-C(15)-C(18)	173.5(6)
N(2)-C(10)-C(15)-C(18)	1.7(9)
Ti(1)-O(2)-C(19)-C(24)	-69.9(10)
Ti(1)-O(2)-C(19)-C(20)	110.4(9)
O(2)-C(19)-C(20)-C(21)	-171.9(5)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	8.4(9)
O(2)-C(19)-C(20)-C(25)	11.5(8)
C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	-168.1(6)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	0.6(9)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	177.2(6)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-6.7(9)
C(20)-C(21)-C(22)-C(33)	174.3(6)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	4.1(10)
C(33)-C(22)-C(23)-C(24)	-177.0(6)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	4.5(9)
C(22)-C(23)-C(24)-C(29)	-170.8(6)
O(2)-C(19)-C(24)-C(23)	169.5(5)

C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-10.9(9)
O(2)-C(19)-C(24)-C(29)	-15.4(9)
C(20)-C(19)-C(24)-C(29)	164.3(6)
C(21)-C(20)-C(25)-C(26)	-125.5(6)
C(19)-C(20)-C(25)-C(26)	50.9(8)
C(21)-C(20)-C(25)-C(27)	-7.6(8)
C(19)-C(20)-C(25)-C(27)	168.9(6)
C(21)-C(20)-C(25)-C(28)	110.8(6)
C(19)-C(20)-C(25)-C(28)	-72.8(7)
C(23)-C(24)-C(29)-C(31)	-119.8(7)
C(19)-C(24)-C(29)-C(31)	65.2(8)
C(23)-C(24)-C(29)-C(32)	1.2(9)
C(19)-C(24)-C(29)-C(32)	-173.8(7)
C(23)-C(24)-C(29)-C(30)	117.8(7)
C(19)-C(24)-C(29)-C(30)	-57.2(8)

V.7.3 Daten für Komplex Ti-10

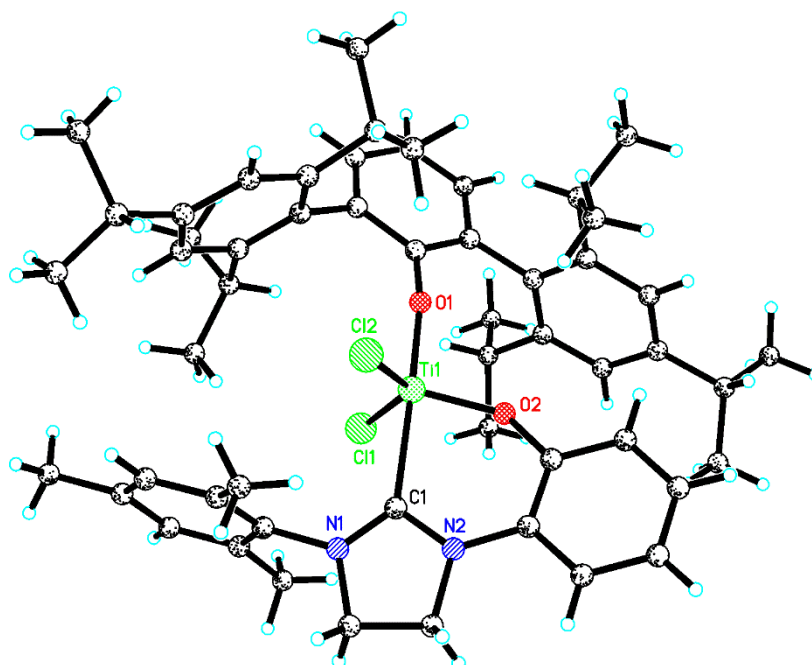


Abbildung 306: Einkristallröntgenstruktur von Komplex Ti-10.

Tabelle 26: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplex **Ti-10**.

Identifikationsnummer	buch165
Summenformel	$C_{54}H_{68}Cl_2N_2O_2Ti$
Molekulargewicht	895.90
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2(1)
Dimension der Elementarzelle	$a = 12.9576(18) \text{ Å}, \alpha = 90^\circ$ $b = 13.1729(19) \text{ Å}, \beta = 91.238(4)^\circ$ $c = 16.671(2) \text{ Å}, \gamma = 90^\circ$
Volumen	2844.8(7) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.046 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.280 mm ⁻¹
F(000)	956
Kristallgröße	0.295 x 0.226 x 0.142 mm
Θ-Bereich für die Datenerfassung	1.572 bis 26.416°
Indexgrenzen	-16<=h<=16, -16<=k<=16, -20<=l<=20
Gesammelte Reflexe / unabhängige	38291 / 11412 [R(int) = 0.0705]
Vollständigkeit bis Θ = 25.242	99.0 %
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Äquivalenten
Max. und Min. Transmission	0.7329 und 0.5824
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	11412 / 1 / 566
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.032
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0589, wR2 = 0.1431
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0886, wR2 = 0.1536
Absoluter Strukturparameter	0.02(4)
Extinktionskoeffizient	n/a
höchstes Maximum und tiefstes Minimum	0.847 und -0.429 e. Å ³

Tabelle 27: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) and äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **Ti-10**. $U(\text{eq})$ ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ti1	7920(1)	7207(1)	2304(1)	24(1)
CL1	8309(1)	8594(1)	1551(1)	37(1)
CL2	8388(2)	6719(1)	3553(1)	62(1)
O(1)	8840(2)	6432(3)	1782(2)	21(1)
N(1)	6926(3)	9159(3)	3285(3)	29(1)
C(1)	6780(4)	8287(4)	2932(3)	22(1)
O(2)	6744(3)	6592(3)	1986(3)	43(1)
N(2)	5769(3)	8044(3)	2987(3)	27(1)
C(2)	5983(5)	9601(5)	3635(5)	47(2)
C(3)	5174(4)	8798(4)	3448(4)	40(2)
C(4)	7898(4)	9696(4)	3433(3)	27(1)
C(5)	8494(5)	9468(4)	4106(3)	29(1)
C(6)	9404(5)	10003(4)	4242(4)	32(1)
C(7)	9713(4)	10789(4)	3733(4)	32(1)
C(8)	9062(5)	11037(4)	3091(4)	39(2)
C(9)	8127(4)	10510(4)	2922(4)	31(1)
C(10)	8153(6)	8715(5)	4730(4)	43(2)
C(11)	10699(5)	11348(5)	3889(5)	50(2)
C(12)	7468(6)	10817(5)	2230(4)	52(2)
C(13)	5262(4)	7159(4)	2690(3)	25(1)
C(14)	5754(4)	6462(4)	2196(4)	32(1)
C(15)	5222(5)	5610(5)	1906(4)	42(2)
C(16)	4199(4)	5466(5)	2093(4)	38(2)
C(17)	3712(4)	6140(5)	2583(4)	36(1)
C(18)	4233(4)	6990(4)	2871(4)	34(1)
C(19)	9578(4)	6147(3)	1273(3)	18(1)
C(20)	10630(4)	6230(4)	1513(3)	20(1)
C(21)	11372(4)	5930(4)	977(3)	23(1)
C(22)	11095(4)	5504(4)	246(3)	25(1)
C(23)	10077(4)	5387(4)	34(3)	21(1)
C(24)	9289(4)	5715(4)	536(3)	20(1)
C(25)	10920(4)	6548(4)	2355(3)	22(1)

C(26)	11233(4)	7541(4)	2537(3)	22(1)
C(27)	11550(4)	7776(4)	3320(3)	28(1)
C(28)	11577(4)	7056(4)	3941(3)	29(1)
C(29)	11251(4)	6093(4)	3730(3)	31(1)
C(30)	10936(4)	5805(4)	2966(3)	24(1)
C(31)	11254(5)	8368(4)	1896(3)	31(1)
C(32)	10846(6)	9378(4)	2206(4)	45(2)
C(33)	12354(5)	8474(5)	1578(4)	49(2)
C(34)	11923(5)	7303(5)	4782(3)	42(2)
C(35)	11990(9)	8416(8)	4986(5)	114(5)
C(36)	12998(6)	6788(5)	4975(4)	57(2)
C(37)	10660(5)	4702(4)	2789(4)	36(2)
C(38)	11635(5)	4051(5)	2817(4)	46(2)
C(39)	9860(5)	4284(5)	3371(4)	45(2)
C(40)	8175(4)	5529(4)	318(3)	21(1)
C(41)	7592(4)	6225(4)	-150(3)	25(1)
C(42)	6576(4)	5998(4)	-354(3)	29(1)
C(43)	6094(4)	5095(4)	-119(3)	29(1)
C(44)	6678(4)	4427(4)	347(3)	24(1)
C(45)	7709(4)	4623(4)	580(3)	25(1)
C(46)	8082(4)	7217(4)	-413(3)	31(1)
C(47)	8639(5)	7098(5)	-1208(4)	46(2)
C(48)	7295(5)	8092(5)	-489(5)	50(2)
C(49)	4988(4)	4838(5)	-333(4)	38(2)
C(50)	4915(5)	4249(7)	-1119(5)	59(2)
C(51)	4261(5)	5740(6)	-334(5)	57(2)
C(52)	8280(4)	3877(4)	1121(3)	27(1)
C(53)	7705(5)	3678(5)	1895(4)	41(2)
C(54)	8476(5)	2863(5)	684(4)	43(2)

Tabelle 28: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **Ti-10**.

Ti1-O(2)	1.796(4)
Ti1-O(1)	1.806(3)
Ti1-CL2	2.2501(19)

TI1-CL1	2.2788(16)
TI1-C(1)	2.318(5)
O(1)-C(19)	1.347(6)
N(1)-C(1)	1.302(7)
N(1)-C(4)	1.462(7)
N(1)-C(2)	1.484(7)
C(1)-N(2)	1.354(7)
O(2)-C(14)	1.348(7)
N(2)-C(13)	1.421(7)
N(2)-C(3)	1.483(7)
C(2)-C(3)	1.517(8)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900
C(4)-C(5)	1.381(8)
C(4)-C(9)	1.405(8)
C(5)-C(6)	1.388(8)
C(5)-C(10)	1.510(8)
C(6)-C(7)	1.403(8)
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.387(9)
C(7)-C(11)	1.493(8)
C(8)-C(9)	1.418(8)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(12)	1.478(8)
C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800

C(13)-C(18)	1.391(7)
C(13)-C(14)	1.397(8)
C(14)-C(15)	1.398(8)
C(15)-C(16)	1.382(8)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.370(8)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.388(8)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(24)	1.397(7)
C(19)-C(20)	1.416(7)
C(20)-C(21)	1.385(7)
C(20)-C(25)	1.505(7)
C(21)-C(22)	1.382(8)
C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(23)	1.367(7)
C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.402(7)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(40)	1.502(7)
C(25)-C(26)	1.401(7)
C(25)-C(30)	1.412(7)
C(26)-C(27)	1.394(8)
C(26)-C(31)	1.527(7)
C(27)-C(28)	1.404(8)
C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.380(8)
C(28)-C(34)	1.499(8)
C(29)-C(30)	1.383(8)
C(29)-H(29)	0.9500
C(30)-C(37)	1.524(7)
C(31)-C(32)	1.527(8)
C(31)-C(33)	1.537(8)
C(31)-H(31)	10.000

C(32)-H(32A)	0.9800
C(32)-H(32B)	0.9800
C(32)-H(32C)	0.9800
C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800
C(33)-H(33C)	0.9800
C(34)-C(35)	1.507(12)
C(34)-C(36)	1.576(9)
C(34)-H(34)	10.000
C(35)-H(35A)	0.9800
C(35)-H(35B)	0.9800
C(35)-H(35C)	0.9800
C(36)-H(36A)	0.9800
C(36)-H(36B)	0.9800
C(36)-H(36C)	0.9800
C(37)-C(38)	1.526(9)
C(37)-C(39)	1.537(9)
C(37)-H(37)	10.000
C(38)-H(38A)	0.9800
C(38)-H(38B)	0.9800
C(38)-H(38C)	0.9800
C(39)-H(39A)	0.9800
C(39)-H(39B)	0.9800
C(39)-H(39C)	0.9800
C(40)-C(45)	1.411(7)
C(40)-C(41)	1.412(7)
C(41)-C(42)	1.385(8)
C(41)-C(46)	1.522(8)
C(42)-C(43)	1.403(8)
C(42)-H(42)	0.9500
C(43)-C(44)	1.387(8)
C(43)-C(49)	1.507(8)
C(44)-C(45)	1.407(7)
C(44)-H(44)	0.9500
C(45)-C(52)	1.515(7)

C(46)-C(47)	1.531(8)
C(46)-C(48)	1.543(8)
C(46)-H(46)	10.000
C(47)-H(47A)	0.9800
C(47)-H(47B)	0.9800
C(47)-H(47C)	0.9800
C(48)-H(48A)	0.9800
C(48)-H(48B)	0.9800
C(48)-H(48C)	0.9800
C(49)-C(51)	1.516(9)
C(49)-C(50)	1.523(9)
C(49)-H(49)	10.000
C(50)-H(50A)	0.9800
C(50)-H(50B)	0.9800
C(50)-H(50C)	0.9800
C(51)-H(51A)	0.9800
C(51)-H(51B)	0.9800
C(51)-H(51C)	0.9800
C(52)-C(53)	1.527(8)
C(52)-C(54)	1.546(8)
C(52)-H(52)	10.000
C(53)-H(53A)	0.9800
C(53)-H(53B)	0.9800
C(53)-H(53C)	0.9800
C(54)-H(54A)	0.9800
C(54)-H(54B)	0.9800
C(54)-H(54C)	0.9800
O(2)-TI1-O(1)	99.66(16)
O(2)-TI1-CL2	110.71(17)
O(1)-TI1-CL2	96.68(12)
O(2)-TI1-CL1	113.33(17)
O(1)-TI1-CL1	91.86(12)
CL2-TI1-CL1	132.86(8)
O(2)-TI1-C(1)	82.24(18)

O(1)-Ti1-C(1)	176.50(18)
CL2-Ti1-C(1)	85.34(13)
CL1-Ti1-C(1)	84.68(13)
C(19)-O(1)-Ti1	161.1(3)
C(1)-N(1)-C(4)	128.3(5)
C(1)-N(1)-C(2)	114.3(5)
C(4)-N(1)-C(2)	117.2(4)
N(1)-C(1)-N(2)	108.0(5)
N(1)-C(1)-Ti1	131.1(4)
N(2)-C(1)-Ti1	120.8(3)
C(14)-O(2)-Ti1	141.9(4)
C(1)-N(2)-C(13)	127.6(4)
C(1)-N(2)-C(3)	113.0(4)
C(13)-N(2)-C(3)	119.3(4)
N(1)-C(2)-C(3)	102.5(5)
N(1)-C(2)-H(2A)	111.3
C(3)-C(2)-H(2A)	111.3
N(1)-C(2)-H(2B)	111.3
C(3)-C(2)-H(2B)	111.3
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.2
N(2)-C(3)-C(2)	102.0(4)
N(2)-C(3)-H(3A)	111.4
C(2)-C(3)-H(3A)	111.4
N(2)-C(3)-H(3B)	111.4
C(2)-C(3)-H(3B)	111.4
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.2
C(5)-C(4)-C(9)	122.4(5)
C(5)-C(4)-N(1)	119.8(5)
C(9)-C(4)-N(1)	117.4(5)
C(4)-C(5)-C(6)	118.7(5)
C(4)-C(5)-C(10)	122.4(5)
C(6)-C(5)-C(10)	118.7(5)
C(5)-C(6)-C(7)	121.9(5)
C(5)-C(6)-H(6)	119.1
C(7)-C(6)-H(6)	119.1

C(8)-C(7)-C(6)	117.6(5)
C(8)-C(7)-C(11)	121.5(6)
C(6)-C(7)-C(11)	120.9(6)
C(7)-C(8)-C(9)	122.7(5)
C(7)-C(8)-H(8)	118.6
C(9)-C(8)-H(8)	118.6
C(4)-C(9)-C(8)	116.3(5)
C(4)-C(9)-C(12)	123.7(5)
C(8)-C(9)-C(12)	119.9(5)
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5
C(5)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(7)-C(11)-H(11A)	109.5
C(7)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(7)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(9)-C(12)-H(12A)	109.5
C(9)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(9)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(18)-C(13)-C(14)	118.3(5)
C(18)-C(13)-N(2)	119.6(5)
C(14)-C(13)-N(2)	122.1(4)
O(2)-C(14)-C(13)	121.2(5)
O(2)-C(14)-C(15)	118.5(5)
C(13)-C(14)-C(15)	120.3(5)
C(16)-C(15)-C(14)	120.0(6)
C(16)-C(15)-H(15)	120.0

C(14)-C(15)-H(15)	120.0
C(17)-C(16)-C(15)	120.1(5)
C(17)-C(16)-H(16)	120.0
C(15)-C(16)-H(16)	120.0
C(16)-C(17)-C(18)	120.2(5)
C(16)-C(17)-H(17)	119.9
C(18)-C(17)-H(17)	119.9
C(17)-C(18)-C(13)	121.1(5)
C(17)-C(18)-H(18)	119.5
C(13)-C(18)-H(18)	119.5
O(1)-C(19)-C(24)	119.1(4)
O(1)-C(19)-C(20)	119.5(4)
C(24)-C(19)-C(20)	121.2(5)
C(21)-C(20)-C(19)	118.2(5)
C(21)-C(20)-C(25)	121.2(4)
C(19)-C(20)-C(25)	120.4(4)
C(22)-C(21)-C(20)	120.9(5)
C(22)-C(21)-H(21)	119.5
C(20)-C(21)-H(21)	119.5
C(23)-C(22)-C(21)	120.3(5)
C(23)-C(22)-H(22)	119.8
C(21)-C(22)-H(22)	119.8
C(22)-C(23)-C(24)	121.4(5)
C(22)-C(23)-H(23)	119.3
C(24)-C(23)-H(23)	119.3
C(19)-C(24)-C(23)	117.7(5)
C(19)-C(24)-C(40)	121.2(5)
C(23)-C(24)-C(40)	120.9(4)
C(26)-C(25)-C(30)	119.4(4)
C(26)-C(25)-C(20)	121.8(5)
C(30)-C(25)-C(20)	118.6(4)
C(27)-C(26)-C(25)	119.2(5)
C(27)-C(26)-C(31)	119.2(4)
C(25)-C(26)-C(31)	121.6(5)
C(26)-C(27)-C(28)	122.8(5)

C(26)-C(27)-H(27)	118.6
C(28)-C(27)-H(27)	118.6
C(29)-C(28)-C(27)	115.5(5)
C(29)-C(28)-C(34)	121.4(5)
C(27)-C(28)-C(34)	123.1(5)
C(28)-C(29)-C(30)	124.7(5)
C(28)-C(29)-H(29)	117.6
C(30)-C(29)-H(29)	117.6
C(29)-C(30)-C(25)	118.3(5)
C(29)-C(30)-C(37)	120.3(5)
C(25)-C(30)-C(37)	121.4(4)
C(32)-C(31)-C(26)	111.9(5)
C(32)-C(31)-C(33)	111.6(5)
C(26)-C(31)-C(33)	109.7(5)
C(32)-C(31)-H(31)	107.8
C(26)-C(31)-H(31)	107.8
C(33)-C(31)-H(31)	107.8
C(31)-C(32)-H(32A)	109.5
C(31)-C(32)-H(32B)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(31)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
C(31)-C(33)-H(33A)	109.5
C(31)-C(33)-H(33B)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(31)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
C(28)-C(34)-C(35)	115.9(6)
C(28)-C(34)-C(36)	110.0(5)
C(35)-C(34)-C(36)	109.1(6)
C(28)-C(34)-H(34)	107.1
C(35)-C(34)-H(34)	107.1
C(36)-C(34)-H(34)	107.1

C(34)-C(35)-H(35A)	109.5
C(34)-C(35)-H(35B)	109.5
H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
C(34)-C(35)-H(35C)	109.5
H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
C(34)-C(36)-H(36A)	109.5
C(34)-C(36)-H(36B)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(34)-C(36)-H(36C)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5
C(30)-C(37)-C(38)	109.8(5)
C(30)-C(37)-C(39)	112.2(5)
C(38)-C(37)-C(39)	110.4(5)
C(30)-C(37)-H(37)	108.1
C(38)-C(37)-H(37)	108.1
C(39)-C(37)-H(37)	108.1
C(37)-C(38)-H(38A)	109.5
C(37)-C(38)-H(38B)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5
C(37)-C(38)-H(38C)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5
H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5
C(37)-C(39)-H(39A)	109.5
C(37)-C(39)-H(39B)	109.5
H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5
C(37)-C(39)-H(39C)	109.5
H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5
H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5
C(45)-C(40)-C(41)	119.6(5)
C(45)-C(40)-C(24)	118.6(4)
C(41)-C(40)-C(24)	121.9(4)
C(42)-C(41)-C(40)	119.3(5)
C(42)-C(41)-C(46)	121.0(5)

C(40)-C(41)-C(46)	119.7(5)
C(41)-C(42)-C(43)	122.8(5)
C(41)-C(42)-H(42)	118.6
C(43)-C(42)-H(42)	118.6
C(44)-C(43)-C(42)	116.9(5)
C(44)-C(43)-C(49)	119.6(5)
C(42)-C(43)-C(49)	123.4(5)
C(43)-C(44)-C(45)	122.8(5)
C(43)-C(44)-H(44)	118.6
C(45)-C(44)-H(44)	118.6
C(44)-C(45)-C(40)	118.6(5)
C(44)-C(45)-C(52)	119.6(5)
C(40)-C(45)-C(52)	121.7(5)
C(41)-C(46)-C(47)	111.7(5)
C(41)-C(46)-C(48)	112.7(5)
C(47)-C(46)-C(48)	109.2(5)
C(41)-C(46)-H(46)	107.7
C(47)-C(46)-H(46)	107.7
C(48)-C(46)-H(46)	107.7
C(46)-C(47)-H(47A)	109.5
C(46)-C(47)-H(47B)	109.5
H(47A)-C(47)-H(47B)	109.5
C(46)-C(47)-H(47C)	109.5
H(47A)-C(47)-H(47C)	109.5
H(47B)-C(47)-H(47C)	109.5
C(46)-C(48)-H(48A)	109.5
C(46)-C(48)-H(48B)	109.5
H(48A)-C(48)-H(48B)	109.5
C(46)-C(48)-H(48C)	109.5
H(48A)-C(48)-H(48C)	109.5
H(48B)-C(48)-H(48C)	109.5
C(43)-C(49)-C(51)	114.3(5)
C(43)-C(49)-C(50)	111.1(5)
C(51)-C(49)-C(50)	111.8(6)
C(43)-C(49)-H(49)	106.4

C(51)-C(49)-H(49)	106.4
C(50)-C(49)-H(49)	106.4
C(49)-C(50)-H(50A)	109.5
C(49)-C(50)-H(50B)	109.5
H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5
C(49)-C(50)-H(50C)	109.5
H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5
H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5
C(49)-C(51)-H(51A)	109.5
C(49)-C(51)-H(51B)	109.5
H(51A)-C(51)-H(51B)	109.5
C(49)-C(51)-H(51C)	109.5
H(51A)-C(51)-H(51C)	109.5
H(51B)-C(51)-H(51C)	109.5
C(45)-C(52)-C(53)	112.0(5)
C(45)-C(52)-C(54)	111.3(5)
C(53)-C(52)-C(54)	109.7(5)
C(45)-C(52)-H(52)	107.9
C(53)-C(52)-H(52)	107.9
C(54)-C(52)-H(52)	107.9
C(52)-C(53)-H(53A)	109.5
C(52)-C(53)-H(53B)	109.5
H(53A)-C(53)-H(53B)	109.5
C(52)-C(53)-H(53C)	109.5
H(53A)-C(53)-H(53C)	109.5
H(53B)-C(53)-H(53C)	109.5
C(52)-C(54)-H(54A)	109.5
C(52)-C(54)-H(54B)	109.5
H(54A)-C(54)-H(54B)	109.5
C(52)-C(54)-H(54C)	109.5
H(54A)-C(54)-H(54C)	109.5
H(54B)-C(54)-H(54C)	109.5

Tabelle 29: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **Ti-10**. Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ti1	26(1)	15(1)	29(1)	-5(1)	2(1)	-2(1)
CL1	49(1)	25(1)	37(1)	4(1)	7(1)	-5(1)
CL2	96(2)	55(1)	34(1)	7(1)	10(1)	45(1)
O(1)	19(2)	16(2)	28(2)	-7(2)	2(2)	-6(1)
N(1)	27(3)	17(2)	44(3)	-9(2)	0(2)	3(2)
C(1)	27(3)	15(3)	24(3)	-2(2)	1(2)	5(2)
O(2)	32(2)	35(2)	63(3)	-28(2)	12(2)	-7(2)
N(2)	20(2)	20(2)	40(3)	-4(2)	0(2)	7(2)
C(2)	34(4)	27(3)	80(5)	-19(3)	8(3)	6(3)
C(3)	26(3)	26(3)	67(4)	-20(3)	3(3)	4(3)
C(4)	34(3)	15(3)	32(3)	-4(2)	1(2)	-3(2)
C(5)	42(4)	19(3)	27(3)	-4(2)	-4(3)	-5(3)
C(6)	34(3)	25(3)	39(3)	-8(3)	-6(3)	5(3)
C(7)	35(3)	16(3)	46(4)	-12(3)	1(3)	-3(2)
C(8)	64(4)	10(3)	43(4)	1(2)	3(3)	-4(3)
C(9)	36(3)	14(3)	43(4)	-2(2)	-8(3)	-1(2)
C(10)	73(5)	20(3)	35(3)	0(3)	-8(3)	-11(3)
C(11)	42(4)	34(4)	73(5)	-16(3)	-7(3)	-1(3)
C(12)	68(5)	14(3)	74(5)	17(3)	-20(4)	5(3)
C(13)	24(3)	15(2)	35(3)	-2(2)	-5(2)	5(2)
C(14)	24(3)	29(3)	41(3)	-10(3)	-4(2)	-2(2)
C(15)	36(4)	35(4)	56(4)	-23(3)	3(3)	-4(3)
C(16)	28(3)	39(4)	47(4)	-14(3)	-3(3)	-12(3)
C(17)	21(3)	27(3)	61(4)	-3(3)	4(3)	-5(2)
C(18)	23(3)	29(3)	49(4)	-9(3)	2(2)	2(2)
C(19)	24(3)	6(2)	24(3)	3(2)	1(2)	2(2)
C(20)	23(3)	12(2)	24(3)	5(2)	1(2)	0(2)
C(21)	21(3)	18(3)	29(3)	2(2)	-2(2)	1(2)
C(22)	26(3)	18(3)	31(3)	1(2)	3(2)	3(2)
C(23)	29(3)	13(2)	21(3)	0(2)	-1(2)	1(2)

C(24)	29(3)	8(2)	23(3)	6(2)	-5(2)	1(2)
C(25)	18(3)	15(3)	31(3)	-4(2)	-3(2)	-1(2)
C(26)	22(3)	14(2)	29(3)	-1(2)	1(2)	-1(2)
C(27)	36(3)	16(3)	31(3)	-6(2)	-2(2)	-5(2)
C(28)	29(3)	26(3)	31(3)	-6(2)	-5(2)	0(2)
C(29)	33(3)	30(3)	29(3)	7(2)	-7(2)	0(3)
C(30)	28(3)	14(3)	29(3)	-1(2)	-3(2)	-7(2)
C(31)	45(4)	19(3)	31(3)	0(2)	-3(3)	-10(3)
C(32)	66(5)	17(3)	50(4)	-2(3)	-16(3)	0(3)
C(33)	63(5)	42(4)	40(4)	13(3)	5(3)	-22(4)
C(34)	57(4)	35(4)	33(3)	-8(3)	-10(3)	-2(3)
C(35)	168(10)	104(8)	65(6)	-60(6)	-66(6)	90(8)
C(36)	98(6)	41(4)	29(3)	-17(3)	-37(3)	33(4)
C(37)	45(4)	23(3)	37(3)	8(3)	-18(3)	-17(3)
C(38)	61(5)	21(3)	57(4)	-9(3)	9(3)	-7(3)
C(39)	44(4)	19(3)	72(5)	9(3)	-7(3)	-3(3)
C(40)	27(3)	13(2)	22(3)	-2(2)	-2(2)	1(2)
C(41)	33(3)	15(3)	26(3)	-6(2)	-3(2)	1(2)
C(42)	29(3)	25(3)	33(3)	2(2)	-6(2)	7(2)
C(43)	28(3)	25(3)	32(3)	-8(2)	-4(2)	3(2)
C(44)	25(3)	22(3)	25(3)	-11(2)	0(2)	-3(2)
C(45)	27(3)	17(3)	30(3)	-6(2)	-2(2)	1(2)
C(46)	39(3)	14(2)	38(3)	0(3)	-14(2)	-8(3)
C(47)	59(4)	30(4)	47(4)	12(3)	-5(3)	-11(3)
C(48)	57(5)	17(3)	77(5)	0(3)	-17(4)	8(3)
C(49)	24(3)	37(4)	52(4)	2(3)	-4(3)	-1(3)
C(50)	29(4)	76(6)	70(5)	-27(4)	-8(3)	-7(4)
C(51)	32(4)	69(5)	69(5)	-14(4)	-9(3)	13(4)
C(52)	32(3)	12(3)	37(3)	0(2)	-6(2)	-4(2)
C(53)	58(4)	23(3)	41(3)	8(3)	0(3)	2(3)
C(54)	50(4)	23(3)	56(4)	3(3)	3(3)	10(3)

Tabelle 30: Wasserstoff Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **Ti-10**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	5802	10257	3379	56
H(2B)	6072	9703	4221	56
H(3A)	4901	8498	3945	48
H(3B)	4594	9081	3123	48
H(6)	9830	9832	4693	39
H(8)	9250	11581	2751	47
H(10A)	7801	9075	5160	64
H(10B)	8758	8360	4954	64
H(10C)	7680	8222	4481	64
H(11A)	11223	11108	3519	75
H(11B)	10935	11227	4443	75
H(11C)	10585	12077	3808	75
H(12A)	6956	10285	2117	78
H(12B)	7896	10915	1759	78
H(12C)	7113	11453	2355	78
H(15)	5565	5130	1580	51
H(16)	3832	4898	1881	46
H(17)	3017	6025	2727	44
H(18)	3882	7464	3196	40
H(21)	12082	6018	1113	28
H(22)	11614	5291	-111	30
H(23)	9899	5076	-464	25
H(27)	11756	8453	3438	33
H(29)	11242	5592	4140	37
H(31)	10794	8147	1439	38
H(32A)	10197	9263	2484	67
H(32B)	10724	9841	1754	67
H(32C)	11354	9678	2580	67
H(33A)	12833	8626	2024	73
H(33B)	12371	9025	1184	73
H(33C)	12558	7837	1322	73
H(34)	11411	6993	5149	50

H(35A)	12568	8723	4704	170
H(35B)	12099	8496	5566	170
H(35C)	11346	8754	4821	170
H(36A)	13488	6970	4559	85
H(36B)	12913	6049	4987	85
H(36C)	13260	7024	5498	85
H(37)	10357	4666	2233	43
H(38A)	12068	4223	2362	69
H(38B)	11443	3332	2788	69
H(38C)	12018	4180	3320	69
H(39A)	10167	4247	3912	68
H(39B)	9644	3604	3197	68
H(39C)	9258	4734	3373	68
H(42)	6189	6474	-665	35
H(44)	6369	3811	515	29
H(46)	8609	7413	6	37
H(47A)	9164	6565	-1154	68
H(47B)	8971	7741	-1347	68
H(47C)	8139	6911	-1632	68
H(48A)	6817	7957	-940	76
H(48B)	7661	8731	-583	76
H(48C)	6908	8145	8	76
H(49)	4746	4367	94	46
H(50A)	5068	4704	-1566	88
H(50B)	4216	3976	-1191	88
H(50C)	5413	3690	-1105	88
H(51A)	4332	6101	178	85
H(51B)	3549	5502	-407	85
H(51C)	4433	6199	-774	85
H(52)	8966	4180	1268	33
H(53A)	7549	4325	2155	61
H(53B)	8137	3263	2257	61
H(53C)	7061	3316	1770	61
H(54A)	7814	2558	520	65
H(54B)	8849	2398	1046	65

H(54C) 8889 2988 208 65

Tabelle 31: Torsionswinkel [°] für **Ti-10**.

O(2)-Ti1-O(1)-C(19)	116.0(10)
CL2-Ti1-O(1)-C(19)	-131.6(10)
CL1-Ti1-O(1)-C(19)	2.0(10)
C(4)-N(1)-C(1)-N(2)	175.0(5)
C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	0.7(7)
C(4)-N(1)-C(1)-Ti1	-4.2(8)
C(2)-N(1)-C(1)-Ti1	-178.5(4)
O(1)-Ti1-O(2)-C(14)	157.7(7)
CL2-Ti1-O(2)-C(14)	56.8(7)
CL1-Ti1-O(2)-C(14)	-106.0(7)
C(1)-Ti1-O(2)-C(14)	-25.2(7)
N(1)-C(1)-N(2)-C(13)	-179.7(5)
Ti1-C(1)-N(2)-C(13)	-0.4(7)
N(1)-C(1)-N(2)-C(3)	-2.5(6)
Ti1-C(1)-N(2)-C(3)	176.8(4)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	1.3(7)
C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	-173.7(5)
C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	3.2(7)
C(13)-N(2)-C(3)-C(2)	-179.4(5)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-2.5(7)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-85.0(7)
C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	89.1(7)
C(1)-N(1)-C(4)-C(9)	102.1(7)
C(2)-N(1)-C(4)-C(9)	-83.8(7)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-6.2(8)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.7(5)
C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	169.2(5)
N(1)-C(4)-C(5)-C(10)	-3.3(8)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	2.4(8)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-173.2(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.5(8)

C(5)-C(6)-C(7)-C(11)	-179.6(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-2.0(9)
C(11)-C(7)-C(8)-C(9)	179.2(6)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	5.7(8)
N(1)-C(4)-C(9)-C(8)	178.4(5)
C(5)-C(4)-C(9)-C(12)	-175.7(6)
N(1)-C(4)-C(9)-C(12)	-3.0(8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	-1.5(9)
C(7)-C(8)-C(9)-C(12)	179.8(6)
C(1)-N(2)-C(13)-C(18)	173.8(5)
C(3)-N(2)-C(13)-C(18)	-3.3(8)
C(1)-N(2)-C(13)-C(14)	-8.4(8)
C(3)-N(2)-C(13)-C(14)	174.6(5)
TI1-O(2)-C(14)-C(13)	23.5(10)
TI1-O(2)-C(14)-C(15)	-156.7(6)
C(18)-C(13)-C(14)-O(2)	178.8(5)
N(2)-C(13)-C(14)-O(2)	0.9(9)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.1(9)
N(2)-C(13)-C(14)-C(15)	-178.9(5)
O(2)-C(14)-C(15)-C(16)	-178.4(6)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1.4(10)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-2.1(10)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	2.4(10)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-2.0(9)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	1.4(8)
N(2)-C(13)-C(18)-C(17)	179.3(5)
TI1-O(1)-C(19)-C(24)	-95.1(10)
TI1-O(1)-C(19)-C(20)	89.0(11)
O(1)-C(19)-C(20)-C(21)	179.9(4)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	4.1(7)
O(1)-C(19)-C(20)-C(25)	5.2(7)
C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	-170.6(4)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-3.9(7)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	170.7(5)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.1(8)

C(21)-C(22)-C(23)-C(24) 1.6(8)
O(1)-C(19)-C(24)-C(23) -177.3(4)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23) -1.5(7)
O(1)-C(19)-C(24)-C(40) -2.2(7)
C(20)-C(19)-C(24)-C(40) 173.6(4)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19) -1.4(7)
C(22)-C(23)-C(24)-C(40) -176.5(4)
C(21)-C(20)-C(25)-C(26) 84.6(6)
C(19)-C(20)-C(25)-C(26) -100.9(6)
C(21)-C(20)-C(25)-C(30) -91.5(6)
C(19)-C(20)-C(25)-C(30) 83.0(6)
C(30)-C(25)-C(26)-C(27) -0.2(8)
C(20)-C(25)-C(26)-C(27) -176.3(5)
C(30)-C(25)-C(26)-C(31) 178.6(5)
C(20)-C(25)-C(26)-C(31) 2.5(8)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28) 0.4(8)
C(31)-C(26)-C(27)-C(28) -178.4(5)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29) -1.0(8)
C(26)-C(27)-C(28)-C(34) 179.6(5)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30) 1.7(9)
C(34)-C(28)-C(29)-C(30) -179.0(5)
C(28)-C(29)-C(30)-C(25) -1.6(9)
C(28)-C(29)-C(30)-C(37) 175.9(6)
C(26)-C(25)-C(30)-C(29) 0.8(8)
C(20)-C(25)-C(30)-C(29) 177.0(5)
C(26)-C(25)-C(30)-C(37) -176.6(5)
C(20)-C(25)-C(30)-C(37) -0.4(8)
C(27)-C(26)-C(31)-C(32) -42.7(7)
C(25)-C(26)-C(31)-C(32) 138.5(5)
C(27)-C(26)-C(31)-C(33) 81.7(6)
C(25)-C(26)-C(31)-C(33) -97.1(6)
C(29)-C(28)-C(34)-C(35) -164.5(7)
C(27)-C(28)-C(34)-C(35) 14.8(10)
C(29)-C(28)-C(34)-C(36) 71.2(7)
C(27)-C(28)-C(34)-C(36) -109.5(7)

C(29)-C(30)-C(37)-C(38) -70.4(7)
C(25)-C(30)-C(37)-C(38) 107.0(6)
C(29)-C(30)-C(37)-C(39) 52.7(7)
C(25)-C(30)-C(37)-C(39) -129.9(6)
C(19)-C(24)-C(40)-C(45) -85.0(6)
C(23)-C(24)-C(40)-C(45) 89.9(6)
C(19)-C(24)-C(40)-C(41) 96.2(6)
C(23)-C(24)-C(40)-C(41) -88.9(6)
C(45)-C(40)-C(41)-C(42) -0.8(8)
C(24)-C(40)-C(41)-C(42) 178.0(5)
C(45)-C(40)-C(41)-C(46) 178.3(5)
C(24)-C(40)-C(41)-C(46) -2.9(7)
C(40)-C(41)-C(42)-C(43) -0.5(8)
C(46)-C(41)-C(42)-C(43) -179.6(5)
C(41)-C(42)-C(43)-C(44) 1.1(8)
C(41)-C(42)-C(43)-C(49) 179.8(5)
C(42)-C(43)-C(44)-C(45) -0.3(8)
C(49)-C(43)-C(44)-C(45) -179.1(5)
C(43)-C(44)-C(45)-C(40) -1.0(8)
C(43)-C(44)-C(45)-C(52) 177.2(5)
C(41)-C(40)-C(45)-C(44) 1.6(7)
C(24)-C(40)-C(45)-C(44) -177.3(4)
C(41)-C(40)-C(45)-C(52) -176.6(5)
C(24)-C(40)-C(45)-C(52) 4.5(7)
C(42)-C(41)-C(46)-C(47) -92.8(6)
C(40)-C(41)-C(46)-C(47) 88.1(6)
C(42)-C(41)-C(46)-C(48) 30.5(7)
C(40)-C(41)-C(46)-C(48) -148.5(5)
C(44)-C(43)-C(49)-C(51) 142.1(6)
C(42)-C(43)-C(49)-C(51) -36.6(8)
C(44)-C(43)-C(49)-C(50) -90.2(7)
C(42)-C(43)-C(49)-C(50) 91.0(7)
C(44)-C(45)-C(52)-C(53) -55.2(6)
C(40)-C(45)-C(52)-C(53) 123.0(6)
C(44)-C(45)-C(52)-C(54) 68.0(7)

C(40)-C(45)-C(52)-C(54) -113.8(6)

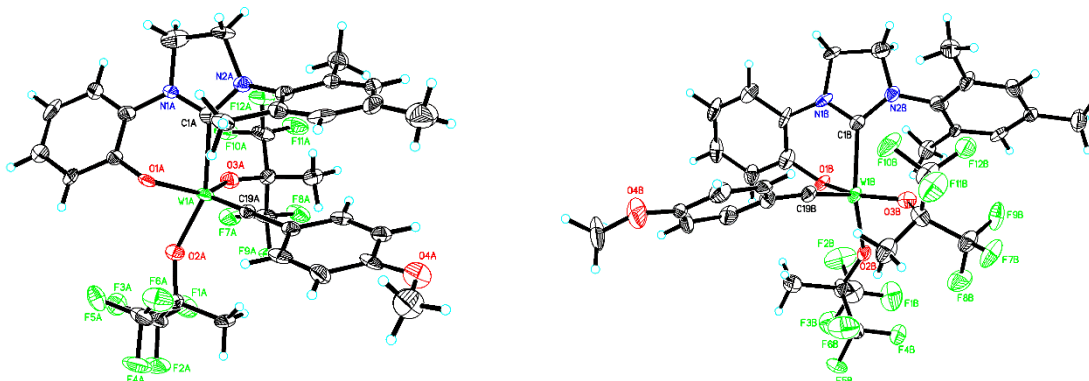
V.7.4 Daten für $W\equiv CC_6H_4-p-OMe(OL_2)(OCMe(CF_3)_2)_2$ (W-4)

Abbildung 307: Einkristallröntgenstruktur von $W\equiv CC_6H_4-p-OMe(OL_2)(OCMe(CF_3)_2)_2$ (W-4), links: Konformer A, rechts: Konformer B.

Tabelle 32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplex W-4.

Identifikationsnummer	buch203
Summenformel	$C_{38}H_{42}F_{12}N_2O_5W$
Molekulargewicht	1018.59
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1
Dimension der Elementarzelle	$a = 15.2431(18)$ Å, $\alpha = 106.139(6)^\circ$ $b = 17.0161(16)$ Å, $\beta = 109.867(6)^\circ$ $c = 17.955(2)$ Å, $\gamma = 94.334(5)^\circ$
Volumen	$4132.3(8)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.637 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.893 mm ⁻¹
F(000)	2024
Kristallgröße	0.08 x 0.08 x 0.05 mm
Θ -Bereich für die Datenerfassung	1.27 bis 25.00 °
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18$, $-19 \leq k \leq 20$, $-21 \leq l \leq 21$

Gesammelte Reflexe / unabhängige	60291 / 14447 [R(int) = 0.1492]
Vollständigkeit bis $\Theta = 25.00$	99.3 %
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und Min. Transmission	0.9285 und 0.7380
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Einschränkungen / Parameter	14447 / 148 / 1061
Übereinstimmungsgüte an F^2	1.034
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0651, wR2 = 0.1156
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1669, wR2 = 0.1340
höchstes Maximum und tiefstes Minimum	3.324 und -2.390 e. \AA^3

Tabelle 33: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) and äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **W-4**. $U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W(1A)	1617(1)	8255(1)	8013(1)	21(1)
O(1A)	1255(5)	9353(4)	8024(4)	22(2)
F(1A)	2789(5)	8019(4)	10509(4)	51(2)
N(1A)	-364(6)	8249(5)	6827(5)	23(2)
C(1A)	429(8)	8007(6)	6763(7)	23(3)
O(2A)	2227(5)	8678(4)	9240(4)	26(2)
F(2A)	3847(5)	9107(5)	11317(4)	57(2)
N(2A)	307(6)	7672(5)	5962(6)	23(2)
C(2A)	-1141(8)	8049(8)	6007(8)	43(4)
O(3A)	1108(5)	7184(4)	7993(4)	28(2)
F(3A)	2373(5)	9197(4)	10870(4)	46(2)
C(3A)	-670(8)	7704(7)	5407(7)	38(3)
F(4A)	4213(5)	10283(4)	10657(4)	56(2)
C(4A)	-403(9)	8802(7)	7556(7)	31(3)
O(4A)	5438(6)	8069(5)	6366(5)	40(2)
F(5A)	2726(5)	10344(4)	10184(5)	49(2)

C(5A)	422(8)	9370(6)	8149(7)	20(3)
C(6A)	368(9)	9945(7)	8825(7)	34(3)
F(6A)	3472(5)	10045(4)	9348(5)	50(2)
F(7A)	1153(5)	6363(4)	9123(4)	37(2)
C(7A)	-487(9)	9964(8)	8943(8)	41(3)
F(8A)	1624(5)	5330(4)	8475(4)	46(2)
C(8A)	-1324(9)	9401(8)	8350(8)	40(3)
C(9A)	-1262(9)	8828(7)	7666(7)	31(3)
F(9A)	2482(5)	6549(4)	9003(4)	37(2)
F(10A)	-420(4)	6064(4)	7781(4)	41(2)
C(10A)	998(7)	7549(6)	5604(7)	22(3)
F(11A)	30(5)	5050(4)	7076(4)	48(2)
C(11A)	1034(7)	6757(6)	5125(6)	19(2)
F(12A)	-303(4)	6073(4)	6631(4)	43(2)
C(12A)	1661(8)	6669(7)	4735(7)	25(3)
C(13A)	2268(9)	7321(8)	4761(8)	38(3)
C(14A)	2212(8)	8135(7)	5230(7)	30(3)
C(15A)	1586(8)	8243(6)	5638(7)	23(3)
C(16A)	360(8)	5989(6)	5016(7)	34(3)
C(17A)	3005(10)	7245(9)	4381(9)	59(4)
C(18A)	1524(8)	9128(6)	6116(7)	27(3)
C(19A)	2469(7)	8216(6)	7660(6)	17(2)
C(20A)	3297(7)	8169(6)	7321(7)	22(3)
C(21A)	3437(8)	7414(7)	6831(7)	25(3)
C(22A)	4170(8)	7415(7)	6538(7)	30(3)
C(23A)	4767(9)	8151(7)	6721(7)	30(3)
C(24A)	4657(9)	8898(7)	7202(7)	31(3)
C(25A)	3916(8)	8892(7)	7492(7)	31(3)
C(26A)	6024(9)	8838(8)	6493(9)	52(4)
C(27A)	3134(7)	8994(6)	9871(7)	21(3)
C(28A)	3894(8)	8552(7)	9669(7)	34(3)
C(29A)	3028(9)	8824(7)	10648(7)	33(3)
C(30A)	3394(9)	9922(7)	10024(8)	37(3)
C(31A)	1143(7)	6335(6)	7788(7)	24(3)
C(32A)	1703(8)	6072(7)	7225(7)	32(3)

C(33A)	1601(9)	6144(7)	8614(8)	31(3)
C(34A)	116(9)	5866(7)	7327(7)	33(3)
W(1B)	6407(1)	6354(1)	2835(1)	21(1)
O(1B)	6614(5)	5189(4)	2528(4)	24(2)
F(1B)	7857(5)	5968(5)	5306(5)	64(2)
N(1B)	6520(6)	5535(5)	1089(5)	21(2)
C(1B)	6816(7)	6222(6)	1741(6)	19(2)
O(2B)	6650(5)	6284(4)	3962(4)	25(2)
F(2B)	7343(6)	4900(5)	4212(5)	67(3)
N(2B)	7438(6)	6752(5)	1619(5)	24(2)
C(2B)	6874(7)	5564(6)	427(6)	24(3)
O(3B)	6744(5)	7540(4)	3264(4)	26(2)
F(3B)	6836(6)	4960(5)	5202(5)	67(2)
C(3B)	7632(8)	6345(7)	854(7)	33(3)
F(4B)	6710(5)	7063(4)	5522(5)	53(2)
O(4B)	1235(6)	5208(5)	592(6)	52(3)
C(4B)	6005(7)	4770(6)	1025(7)	25(3)
F(5B)	5717(5)	6053(4)	5482(4)	49(2)
C(5B)	6094(8)	4620(6)	1770(8)	29(3)
C(6B)	5666(8)	3843(7)	1719(8)	31(3)
F(6B)	5299(5)	6747(5)	4638(5)	61(2)
F(7B)	6750(5)	9605(4)	4439(4)	48(2)
C(7B)	5161(8)	3248(6)	949(8)	36(3)
F(8B)	7044(5)	8578(4)	4903(4)	48(2)
C(8B)	5079(8)	3417(7)	219(7)	33(3)
F(9B)	7895(5)	8984(4)	4287(4)	46(2)
C(9B)	5513(8)	4180(7)	271(7)	28(3)
F(10B)	5682(5)	8035(4)	1983(4)	49(2)
C(10B)	8133(8)	7481(7)	2223(7)	28(3)
F(11B)	5547(5)	9183(4)	2779(4)	53(2)
C(11B)	8809(7)	7371(6)	2947(7)	20(3)
C(12B)	9551(8)	8038(7)	3455(7)	27(3)
F(12B)	6903(5)	9015(4)	2733(4)	43(2)
C(13B)	9655(8)	8803(6)	3309(7)	23(3)
C(14B)	8951(8)	8869(7)	2594(7)	30(3)

C(15B)	8208(8)	8200(7)	2034(7)	31(3)
C(16B)	8779(8)	6571(6)	3122(7)	30(3)
C(17B)	10438(8)	9508(7)	3884(8)	41(3)
C(18B)	7506(8)	8337(7)	1264(7)	35(3)
C(19B)	5181(8)	6132(6)	2226(6)	22(3)
C(20B)	4155(8)	5908(7)	1814(7)	27(3)
C(21B)	3593(8)	6419(7)	1444(7)	25(3)
C(22B)	2617(8)	6184(7)	1056(7)	32(3)
C(23B)	2163(8)	5415(7)	1013(7)	25(3)
C(24B)	2716(8)	4899(7)	1381(7)	35(3)
C(25B)	3695(8)	5146(7)	1753(7)	33(3)
C(26B)	755(9)	4440(8)	577(9)	62(5)
C(27B)	6286(7)	5813(7)	4354(7)	26(3)
C(28B)	5415(9)	5156(7)	3766(8)	47(4)
C(29B)	6010(9)	6417(7)	5013(8)	34(3)
C(30B)	7120(10)	5417(8)	4792(10)	47(4)
C(31B)	6297(8)	8227(7)	3437(8)	28(3)
C(32B)	5362(9)	8037(7)	3526(8)	42(4)
C(33B)	7013(9)	8867(7)	4273(7)	35(3)
C(34B)	6115(10)	8624(7)	2735(8)	38(3)
O(1X)	1458(10)	7748(8)	2461(9)	137(5)
C(2X)	608(10)	7130(9)	1852(10)	74(5)
C(3X)	550(12)	6343(10)	2078(11)	88(6)
C(4X)	1571(12)	8528(9)	2290(11)	90(6)
C(5X)	2519(12)	9138(10)	2941(11)	98(6)
O(1Y)	8165(10)	7358(9)	8654(9)	140(5)
C(2Y)	7164(10)	7372(11)	8570(11)	86(6)
C(3Y)	6518(12)	6895(10)	7658(11)	89(6)
C(4Y)	8854(12)	7797(11)	9527(10)	101(6)
C(5Y)	9904(12)	7828(10)	9639(11)	90(6)

Tabelle 34: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **W-4**.

W(1A)-C(19A) 1.626(10)

W(1A)-O(3A)	1.911(7)
W(1A)-O(2A)	1.964(7)
W(1A)-O(1A)	1.984(6)
W(1A)-C(1A)	2.257(11)
O(1A)-C(5A)	1.363(12)
F(1A)-C(29A)	1.320(12)
N(1A)-C(1A)	1.337(13)
N(1A)-C(4A)	1.407(14)
N(1A)-C(2A)	1.470(14)
C(1A)-N(2A)	1.332(13)
O(2A)-C(27A)	1.403(12)
F(2A)-C(29A)	1.342(13)
N(2A)-C(10A)	1.408(13)
N(2A)-C(3A)	1.500(13)
C(2A)-C(3A)	1.503(16)
C(2A)-H(2A1)	0.9900
C(2A)-H(2A2)	0.9900
O(3A)-C(31A)	1.399(11)
F(3A)-C(29A)	1.336(13)
C(3A)-H(3A1)	0.9900
C(3A)-H(3A2)	0.9900
F(4A)-C(30A)	1.327(13)
C(4A)-C(9A)	1.391(15)
C(4A)-C(5A)	1.407(15)
O(4A)-C(23A)	1.374(14)
O(4A)-C(26A)	1.443(13)
F(5A)-C(30A)	1.351(14)
C(5A)-C(6A)	1.363(15)
C(6A)-C(7A)	1.391(16)
C(6A)-H(6A)	0.9500
F(6A)-C(30A)	1.328(13)
F(7A)-C(33A)	1.309(13)
C(7A)-C(8A)	1.416(17)
C(7A)-H(7A)	0.9500
F(8A)-C(33A)	1.342(12)

C(8A)-C(9A)	1.377(16)
C(8A)-H(8A)	0.9500
C(9A)-H(9A)	0.9500
F(9A)-C(33A)	1.312(12)
F(10A)-C(34A)	1.338(13)
C(10A)-C(11A)	1.400(14)
C(10A)-C(15A)	1.402(14)
F(11A)-C(34A)	1.316(12)
C(11A)-C(12A)	1.357(14)
C(11A)-C(16A)	1.522(13)
F(12A)-C(34A)	1.352(12)
C(12A)-C(13A)	1.371(15)
C(12A)-H(12A)	0.9500
C(13A)-C(14A)	1.432(16)
C(13A)-C(17A)	1.496(17)
C(14A)-C(15A)	1.381(15)
C(14A)-H(14A)	0.9500
C(15A)-C(18A)	1.540(14)
C(16A)-H(16A)	0.9800
C(16A)-H(16B)	0.9800
C(16A)-H(16C)	0.9800
C(17A)-H(17A)	0.9800
C(17A)-H(17B)	0.9800
C(17A)-H(17C)	0.9800
C(18A)-H(18A)	0.9800
C(18A)-H(18B)	0.9800
C(18A)-H(18C)	0.9800
C(19A)-C(20A)	1.576(14)
C(20A)-C(25A)	1.384(14)
C(20A)-C(21A)	1.419(14)
C(21A)-C(22A)	1.387(15)
C(21A)-H(21A)	0.9500
C(22A)-C(23A)	1.380(15)
C(22A)-H(22A)	0.9500
C(23A)-C(24A)	1.381(15)

C(24A)-C(25A)	1.396(15)
C(24A)-H(24A)	0.9500
C(25A)-H(25A)	0.9500
C(26A)-H(26A)	0.9800
C(26A)-H(26B)	0.9800
C(26A)-H(26C)	0.9800
C(27A)-C(28A)	1.518(14)
C(27A)-C(30A)	1.521(14)
C(27A)-C(29A)	1.559(15)
C(28A)-H(28A)	0.9800
C(28A)-H(28B)	0.9800
C(28A)-H(28C)	0.9800
C(31A)-C(32A)	1.531(15)
C(31A)-C(34A)	1.528(15)
C(31A)-C(33A)	1.546(15)
C(32A)-H(32A)	0.9800
C(32A)-H(32B)	0.9800
C(32A)-H(32C)	0.9800
W(1B)-C(19B)	1.763(11)
W(1B)-O(3B)	1.909(7)
W(1B)-O(2B)	1.969(7)
W(1B)-O(1B)	1.983(7)
W(1B)-C(1B)	2.215(11)
O(1B)-C(5B)	1.356(12)
F(1B)-C(30B)	1.283(15)
N(1B)-C(1B)	1.321(12)
N(1B)-C(4B)	1.423(13)
N(1B)-C(2B)	1.473(13)
C(1B)-N(2B)	1.371(12)
O(2B)-C(27B)	1.399(12)
F(2B)-C(30B)	1.324(15)
N(2B)-C(10B)	1.452(13)
N(2B)-C(3B)	1.494(14)
C(2B)-C(3B)	1.513(14)
C(2B)-H(2B1)	0.9900

C(2B)-H(2B2)	0.9900
O(3B)-C(31B)	1.410(12)
F(3B)-C(30B)	1.347(14)
C(3B)-H(3B1)	0.9900
C(3B)-H(3B2)	0.9900
F(4B)-C(29B)	1.335(13)
O(4B)-C(23B)	1.322(12)
O(4B)-C(26B)	1.438(12)
C(4B)-C(9B)	1.358(14)
C(4B)-C(5B)	1.395(15)
F(5B)-C(29B)	1.341(13)
C(5B)-C(6B)	1.394(14)
C(6B)-C(7B)	1.382(15)
C(6B)-H(6B)	0.9500
F(6B)-C(29B)	1.323(13)
F(7B)-C(33B)	1.332(12)
C(7B)-C(8B)	1.386(16)
C(7B)-H(7B)	0.9500
F(8B)-C(33B)	1.341(13)
C(8B)-C(9B)	1.377(14)
C(8B)-H(8B)	0.9500
F(9B)-C(33B)	1.336(14)
C(9B)-H(9B)	0.9500
F(10B)-C(34B)	1.344(13)
C(10B)-C(15B)	1.364(14)
C(10B)-C(11B)	1.429(14)
F(11B)-C(34B)	1.337(13)
C(11B)-C(12B)	1.389(14)
C(11B)-C(16B)	1.480(13)
C(12B)-C(13B)	1.403(14)
C(12B)-H(12B)	0.9500
F(12B)-C(34B)	1.330(14)
C(13B)-C(14B)	1.406(15)
C(13B)-C(17B)	1.479(14)
C(14B)-C(15B)	1.409(15)

C(14B)-H(14B)	0.9500
C(15B)-C(18B)	1.524(14)
C(16B)-H(16D)	0.9800
C(16B)-H(16E)	0.9800
C(16B)-H(16F)	0.9800
C(17B)-H(17D)	0.9800
C(17B)-H(17E)	0.9800
C(17B)-H(17F)	0.9800
C(18B)-H(18D)	0.9800
C(18B)-H(18E)	0.9800
C(18B)-H(18F)	0.9800
C(19B)-C(20B)	1.451(14)
C(20B)-C(25B)	1.384(14)
C(20B)-C(21B)	1.407(14)
C(21B)-C(22B)	1.383(15)
C(21B)-H(21B)	0.9500
C(22B)-C(23B)	1.402(14)
C(22B)-H(22B)	0.9500
C(23B)-C(24B)	1.405(14)
C(24B)-C(25B)	1.387(15)
C(24B)-H(24B)	0.9500
C(25B)-H(25B)	0.9500
C(26B)-H(26D)	0.9800
C(26B)-H(26E)	0.9800
C(26B)-H(26F)	0.9800
C(27B)-C(28B)	1.514(15)
C(27B)-C(29B)	1.536(16)
C(27B)-C(30B)	1.560(16)
C(28B)-H(28D)	0.9800
C(28B)-H(28E)	0.9800
C(28B)-H(28F)	0.9800
C(31B)-C(32B)	1.509(16)
C(31B)-C(34B)	1.545(15)
C(31B)-C(33B)	1.559(16)
C(32B)-H(32D)	0.9800

C(32B)-H(32E)	0.9800
C(32B)-H(32F)	0.9800
O(1X)-C(4X)	1.454(9)
O(1X)-C(2X)	1.474(9)
C(2X)-C(3X)	1.507(19)
C(2X)-H(2X1)	0.9900
C(2X)-H(2X2)	0.9900
C(3X)-H(3X1)	0.9800
C(3X)-H(3X2)	0.9800
C(3X)-H(3X3)	0.9800
C(4X)-C(5X)	1.58(2)
C(4X)-H(4X1)	0.9900
C(4X)-H(4X2)	0.9900
C(5X)-H(5X1)	0.9800
C(5X)-H(5X2)	0.9800
C(5X)-H(5X3)	0.9800
O(1Y)-C(2Y)	1.485(9)
O(1Y)-C(4Y)	1.492(9)
C(2Y)-C(3Y)	1.53(2)
C(2Y)-H(2Y1)	0.9900
C(2Y)-H(2Y2)	0.9900
C(3Y)-H(3Y1)	0.9800
C(3Y)-H(3Y2)	0.9800
C(3Y)-H(3Y3)	0.9800
C(4Y)-C(5Y)	1.54(2)
C(4Y)-H(4Y1)	0.9900
C(4Y)-H(4Y2)	0.9900
C(5Y)-H(5Y1)	0.9800
C(5Y)-H(5Y2)	0.9800
C(5Y)-H(5Y3)	0.9800
C(19A)-W(1A)-O(3A)	112.0(4)
C(19A)-W(1A)-O(2A)	106.5(4)
O(3A)-W(1A)-O(2A)	93.5(3)
C(19A)-W(1A)-O(1A)	105.0(4)

O(3A)-W(1A)-O(1A)	140.3(3)
O(2A)-W(1A)-O(1A)	89.5(3)
C(19A)-W(1A)-C(1A)	96.0(4)
O(3A)-W(1A)-C(1A)	87.0(3)
O(2A)-W(1A)-C(1A)	155.5(4)
O(1A)-W(1A)-C(1A)	74.9(3)
C(5A)-O(1A)-W(1A)	108.8(5)
C(1A)-N(1A)-C(4A)	124.3(9)
C(1A)-N(1A)-C(2A)	112.4(9)
C(4A)-N(1A)-C(2A)	121.7(9)
N(2A)-C(1A)-N(1A)	110.5(9)
N(2A)-C(1A)-W(1A)	136.2(8)
N(1A)-C(1A)-W(1A)	113.3(7)
C(27A)-O(2A)-W(1A)	139.8(6)
C(1A)-N(2A)-C(10A)	128.9(9)
C(1A)-N(2A)-C(3A)	110.2(9)
C(10A)-N(2A)-C(3A)	117.7(9)
N(1A)-C(2A)-C(3A)	102.7(9)
N(1A)-C(2A)-H(2A1)	111.2
C(3A)-C(2A)-H(2A1)	111.2
N(1A)-C(2A)-H(2A2)	111.2
C(3A)-C(2A)-H(2A2)	111.2
H(2A1)-C(2A)-H(2A2)	109.1
C(31A)-O(3A)-W(1A)	146.6(7)
N(2A)-C(3A)-C(2A)	104.0(9)
N(2A)-C(3A)-H(3A1)	111.0
C(2A)-C(3A)-H(3A1)	111.0
N(2A)-C(3A)-H(3A2)	111.0
C(2A)-C(3A)-H(3A2)	111.0
H(3A1)-C(3A)-H(3A2)	109.0
C(9A)-C(4A)-N(1A)	120.4(10)
C(9A)-C(4A)-C(5A)	120.0(11)
N(1A)-C(4A)-C(5A)	119.5(11)
C(23A)-O(4A)-C(26A)	115.4(9)
C(6A)-C(5A)-O(1A)	121.0(10)

C(6A)-C(5A)-C(4A)	119.4(11)
O(1A)-C(5A)-C(4A)	119.6(10)
C(5A)-C(6A)-C(7A)	120.7(12)
C(5A)-C(6A)-H(6A)	119.7
C(7A)-C(6A)-H(6A)	119.7
C(6A)-C(7A)-C(8A)	120.6(12)
C(6A)-C(7A)-H(7A)	119.7
C(8A)-C(7A)-H(7A)	119.7
C(9A)-C(8A)-C(7A)	118.2(12)
C(9A)-C(8A)-H(8A)	120.9
C(7A)-C(8A)-H(8A)	120.9
C(8A)-C(9A)-C(4A)	121.1(12)
C(8A)-C(9A)-H(9A)	119.4
C(4A)-C(9A)-H(9A)	119.4
C(11A)-C(10A)-C(15A)	118.7(10)
C(11A)-C(10A)-N(2A)	121.5(9)
C(15A)-C(10A)-N(2A)	119.3(9)
C(12A)-C(11A)-C(10A)	120.0(9)
C(12A)-C(11A)-C(16A)	119.2(9)
C(10A)-C(11A)-C(16A)	120.8(10)
C(11A)-C(12A)-C(13A)	123.9(11)
C(11A)-C(12A)-H(12A)	118.0
C(13A)-C(12A)-H(12A)	118.0
C(12A)-C(13A)-C(14A)	116.2(11)
C(12A)-C(13A)-C(17A)	125.4(12)
C(14A)-C(13A)-C(17A)	118.4(12)
C(15A)-C(14A)-C(13A)	121.2(10)
C(15A)-C(14A)-H(14A)	119.4
C(13A)-C(14A)-H(14A)	119.4
C(14A)-C(15A)-C(10A)	119.9(10)
C(14A)-C(15A)-C(18A)	119.8(9)
C(10A)-C(15A)-C(18A)	120.3(10)
C(11A)-C(16A)-H(16A)	109.5
C(11A)-C(16A)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16A)-H(16B)	109.5

C(11A)-C(16A)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16A)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16A)-H(16C)	109.5
C(13A)-C(17A)-H(17A)	109.5
C(13A)-C(17A)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17A)-H(17B)	109.5
C(13A)-C(17A)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17A)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17A)-H(17C)	109.5
C(15A)-C(18A)-H(18A)	109.5
C(15A)-C(18A)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18A)-H(18B)	109.5
C(15A)-C(18A)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18A)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18A)-H(18C)	109.5
C(20A)-C(19A)-W(1A)	179.4(7)
C(25A)-C(20A)-C(21A)	117.6(10)
C(25A)-C(20A)-C(19A)	119.5(9)
C(21A)-C(20A)-C(19A)	123.0(9)
C(22A)-C(21A)-C(20A)	120.3(10)
C(22A)-C(21A)-H(21A)	119.9
C(20A)-C(21A)-H(21A)	119.9
C(23A)-C(22A)-C(21A)	120.2(11)
C(23A)-C(22A)-H(22A)	119.9
C(21A)-C(22A)-H(22A)	119.9
O(4A)-C(23A)-C(22A)	114.2(10)
O(4A)-C(23A)-C(24A)	124.6(11)
C(22A)-C(23A)-C(24A)	121.2(12)
C(23A)-C(24A)-C(25A)	118.3(11)
C(23A)-C(24A)-H(24A)	120.8
C(25A)-C(24A)-H(24A)	120.8
C(20A)-C(25A)-C(24A)	122.5(11)
C(20A)-C(25A)-H(25A)	118.7
C(24A)-C(25A)-H(25A)	118.7
O(4A)-C(26A)-H(26A)	109.5

O(4A)-C(26A)-H(26B)	109.5
H(26A)-C(26A)-H(26B)	109.5
O(4A)-C(26A)-H(26C)	109.5
H(26A)-C(26A)-H(26C)	109.5
H(26B)-C(26A)-H(26C)	109.5
O(2A)-C(27A)-C(28A)	113.1(9)
O(2A)-C(27A)-C(30A)	109.3(8)
C(28A)-C(27A)-C(30A)	109.9(9)
O(2A)-C(27A)-C(29A)	103.9(8)
C(28A)-C(27A)-C(29A)	108.9(9)
C(30A)-C(27A)-C(29A)	111.6(9)
C(27A)-C(28A)-H(28A)	109.5
C(27A)-C(28A)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28A)-H(28B)	109.5
C(27A)-C(28A)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28A)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28A)-H(28C)	109.5
F(1A)-C(29A)-F(3A)	107.6(10)
F(1A)-C(29A)-F(2A)	107.3(9)
F(3A)-C(29A)-F(2A)	106.6(9)
F(1A)-C(29A)-C(27A)	111.4(9)
F(3A)-C(29A)-C(27A)	112.7(9)
F(2A)-C(29A)-C(27A)	111.0(10)
F(4A)-C(30A)-F(6A)	107.0(10)
F(4A)-C(30A)-F(5A)	107.1(10)
F(6A)-C(30A)-F(5A)	106.7(10)
F(4A)-C(30A)-C(27A)	113.2(10)
F(6A)-C(30A)-C(27A)	110.0(10)
F(5A)-C(30A)-C(27A)	112.5(10)
O(3A)-C(31A)-C(32A)	112.9(9)
O(3A)-C(31A)-C(34A)	106.7(9)
C(32A)-C(31A)-C(34A)	109.2(10)
O(3A)-C(31A)-C(33A)	107.8(9)
C(32A)-C(31A)-C(33A)	110.0(9)
C(34A)-C(31A)-C(33A)	110.3(9)

C(31A)-C(32A)-H(32A)	109.5
C(31A)-C(32A)-H(32B)	109.5
H(32A)-C(32A)-H(32B)	109.5
C(31A)-C(32A)-H(32C)	109.5
H(32A)-C(32A)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32A)-H(32C)	109.5
F(7A)-C(33A)-F(9A)	107.9(10)
F(7A)-C(33A)-F(8A)	107.6(9)
F(9A)-C(33A)-F(8A)	107.3(9)
F(7A)-C(33A)-C(31A)	112.6(10)
F(9A)-C(33A)-C(31A)	109.6(9)
F(8A)-C(33A)-C(31A)	111.7(9)
F(11A)-C(34A)-F(10A)	108.0(9)
F(11A)-C(34A)-F(12A)	106.2(9)
F(10A)-C(34A)-F(12A)	105.2(10)
F(11A)-C(34A)-C(31A)	114.0(10)
F(10A)-C(34A)-C(31A)	112.7(10)
F(12A)-C(34A)-C(31A)	110.3(9)
C(19B)-W(1B)-O(3B)	105.3(4)
C(19B)-W(1B)-O(2B)	111.4(4)
O(3B)-W(1B)-O(2B)	91.6(3)
C(19B)-W(1B)-O(1B)	96.7(4)
O(3B)-W(1B)-O(1B)	157.0(3)
O(2B)-W(1B)-O(1B)	86.4(3)
C(19B)-W(1B)-C(1B)	93.5(4)
O(3B)-W(1B)-C(1B)	95.4(3)
O(2B)-W(1B)-C(1B)	151.3(3)
O(1B)-W(1B)-C(1B)	76.4(3)
C(5B)-O(1B)-W(1B)	122.0(6)
C(1B)-N(1B)-C(4B)	126.0(9)
C(1B)-N(1B)-C(2B)	114.4(9)
C(4B)-N(1B)-C(2B)	119.2(8)
N(1B)-C(1B)-N(2B)	107.5(9)
N(1B)-C(1B)-W(1B)	122.3(8)
N(2B)-C(1B)-W(1B)	130.0(8)

C(27B)-O(2B)-W(1B)	139.6(6)
C(1B)-N(2B)-C(10B)	129.2(9)
C(1B)-N(2B)-C(3B)	111.6(8)
C(10B)-N(2B)-C(3B)	115.6(9)
N(1B)-C(2B)-C(3B)	102.2(8)
N(1B)-C(2B)-H(2B1)	111.3
C(3B)-C(2B)-H(2B1)	111.3
N(1B)-C(2B)-H(2B2)	111.3
C(3B)-C(2B)-H(2B2)	111.3
H(2B1)-C(2B)-H(2B2)	109.2
C(31B)-O(3B)-W(1B)	138.2(6)
N(2B)-C(3B)-C(2B)	102.4(9)
N(2B)-C(3B)-H(3B1)	111.3
C(2B)-C(3B)-H(3B1)	111.3
N(2B)-C(3B)-H(3B2)	111.3
C(2B)-C(3B)-H(3B2)	111.3
H(3B1)-C(3B)-H(3B2)	109.2
C(23B)-O(4B)-C(26B)	117.5(9)
C(9B)-C(4B)-C(5B)	121.2(11)
C(9B)-C(4B)-N(1B)	121.3(11)
C(5B)-C(4B)-N(1B)	117.2(9)
O(1B)-C(5B)-C(6B)	120.0(11)
O(1B)-C(5B)-C(4B)	121.9(10)
C(6B)-C(5B)-C(4B)	118.1(11)
C(7B)-C(6B)-C(5B)	120.4(11)
C(7B)-C(6B)-H(6B)	119.8
C(5B)-C(6B)-H(6B)	119.8
C(6B)-C(7B)-C(8B)	120.2(10)
C(6B)-C(7B)-H(7B)	119.9
C(8B)-C(7B)-H(7B)	119.9
C(9B)-C(8B)-C(7B)	119.2(11)
C(9B)-C(8B)-H(8B)	120.4
C(7B)-C(8B)-H(8B)	120.4
C(4B)-C(9B)-C(8B)	120.9(11)
C(4B)-C(9B)-H(9B)	119.6

C(8B)-C(9B)-H(9B)	119.6
C(15B)-C(10B)-C(11B)	122.1(10)
C(15B)-C(10B)-N(2B)	120.1(10)
C(11B)-C(10B)-N(2B)	117.1(9)
C(12B)-C(11B)-C(10B)	116.4(10)
C(12B)-C(11B)-C(16B)	120.8(10)
C(10B)-C(11B)-C(16B)	122.6(9)
C(11B)-C(12B)-C(13B)	124.3(10)
C(11B)-C(12B)-H(12B)	117.8
C(13B)-C(12B)-H(12B)	117.8
C(12B)-C(13B)-C(14B)	115.9(10)
C(12B)-C(13B)-C(17B)	122.5(10)
C(14B)-C(13B)-C(17B)	121.6(10)
C(13B)-C(14B)-C(15B)	122.3(10)
C(13B)-C(14B)-H(14B)	118.8
C(15B)-C(14B)-H(14B)	118.8
C(10B)-C(15B)-C(14B)	118.8(10)
C(10B)-C(15B)-C(18B)	123.6(10)
C(14B)-C(15B)-C(18B)	117.6(10)
C(11B)-C(16B)-H(16D)	109.5
C(11B)-C(16B)-H(16E)	109.5
H(16D)-C(16B)-H(16E)	109.5
C(11B)-C(16B)-H(16F)	109.5
H(16D)-C(16B)-H(16F)	109.5
H(16E)-C(16B)-H(16F)	109.5
C(13B)-C(17B)-H(17D)	109.5
C(13B)-C(17B)-H(17E)	109.5
H(17D)-C(17B)-H(17E)	109.5
C(13B)-C(17B)-H(17F)	109.5
H(17D)-C(17B)-H(17F)	109.5
H(17E)-C(17B)-H(17F)	109.5
C(15B)-C(18B)-H(18D)	109.5
C(15B)-C(18B)-H(18E)	109.5
H(18D)-C(18B)-H(18E)	109.5
C(15B)-C(18B)-H(18F)	109.5

H(18D)-C(18B)-H(18F)	109.5
H(18E)-C(18B)-H(18F)	109.5
C(20B)-C(19B)-W(1B)	172.0(8)
C(25B)-C(20B)-C(21B)	117.4(10)
C(25B)-C(20B)-C(19B)	119.4(9)
C(21B)-C(20B)-C(19B)	123.1(9)
C(22B)-C(21B)-C(20B)	121.5(10)
C(22B)-C(21B)-H(21B)	119.3
C(20B)-C(21B)-H(21B)	119.3
C(21B)-C(22B)-C(23B)	120.2(10)
C(21B)-C(22B)-H(22B)	119.9
C(23B)-C(22B)-H(22B)	119.9
O(4B)-C(23B)-C(22B)	117.0(10)
O(4B)-C(23B)-C(24B)	124.0(10)
C(22B)-C(23B)-C(24B)	118.9(10)
C(25B)-C(24B)-C(23B)	119.5(10)
C(25B)-C(24B)-H(24B)	120.2
C(23B)-C(24B)-H(24B)	120.2
C(20B)-C(25B)-C(24B)	122.4(10)
C(20B)-C(25B)-H(25B)	118.8
C(24B)-C(25B)-H(25B)	118.8
O(4B)-C(26B)-H(26D)	109.5
O(4B)-C(26B)-H(26E)	109.5
H(26D)-C(26B)-H(26E)	109.5
O(4B)-C(26B)-H(26F)	109.5
H(26D)-C(26B)-H(26F)	109.5
H(26E)-C(26B)-H(26F)	109.5
O(2B)-C(27B)-C(28B)	114.1(9)
O(2B)-C(27B)-C(29B)	107.4(9)
C(28B)-C(27B)-C(29B)	108.1(10)
O(2B)-C(27B)-C(30B)	105.6(9)
C(28B)-C(27B)-C(30B)	111.6(10)
C(29B)-C(27B)-C(30B)	110.0(10)
C(27B)-C(28B)-H(28D)	109.5
C(27B)-C(28B)-H(28E)	109.5

H(28D)-C(28B)-H(28E)	109.5
C(27B)-C(28B)-H(28F)	109.5
H(28D)-C(28B)-H(28F)	109.5
H(28E)-C(28B)-H(28F)	109.5
F(6B)-C(29B)-F(4B)	105.3(10)
F(6B)-C(29B)-F(5B)	106.5(10)
F(4B)-C(29B)-F(5B)	108.5(10)
F(6B)-C(29B)-C(27B)	109.7(10)
F(4B)-C(29B)-C(27B)	112.8(10)
F(5B)-C(29B)-C(27B)	113.5(10)
F(1B)-C(30B)-F(2B)	109.5(12)
F(1B)-C(30B)-F(3B)	109.5(12)
F(2B)-C(30B)-F(3B)	107.0(10)
F(1B)-C(30B)-C(27B)	112.3(10)
F(2B)-C(30B)-C(27B)	108.7(11)
F(3B)-C(30B)-C(27B)	109.8(11)
O(3B)-C(31B)-C(32B)	115.5(9)
O(3B)-C(31B)-C(34B)	109.7(9)
C(32B)-C(31B)-C(34B)	107.4(10)
O(3B)-C(31B)-C(33B)	106.1(9)
C(32B)-C(31B)-C(33B)	109.0(10)
C(34B)-C(31B)-C(33B)	109.0(9)
C(31B)-C(32B)-H(32D)	109.5
C(31B)-C(32B)-H(32E)	109.5
H(32D)-C(32B)-H(32E)	109.5
C(31B)-C(32B)-H(32F)	109.5
H(32D)-C(32B)-H(32F)	109.5
H(32E)-C(32B)-H(32F)	109.5
F(7B)-C(33B)-F(9B)	108.4(10)
F(7B)-C(33B)-F(8B)	107.1(10)
F(9B)-C(33B)-F(8B)	107.3(9)
F(7B)-C(33B)-C(31B)	112.3(10)
F(9B)-C(33B)-C(31B)	112.8(10)
F(8B)-C(33B)-C(31B)	108.7(10)
F(12B)-C(34B)-F(11B)	106.3(9)

F(12B)-C(34B)-F(10B)	107.3(11)
F(11B)-C(34B)-F(10B)	106.4(10)
F(12B)-C(34B)-C(31B)	113.6(10)
F(11B)-C(34B)-C(31B)	112.9(11)
F(10B)-C(34B)-C(31B)	110.0(9)
C(4X)-O(1X)-C(2X)	114.8(13)
O(1X)-C(2X)-C(3X)	111.1(13)
O(1X)-C(2X)-H(2X1)	109.4
C(3X)-C(2X)-H(2X1)	109.4
O(1X)-C(2X)-H(2X2)	109.4
C(3X)-C(2X)-H(2X2)	109.4
H(2X1)-C(2X)-H(2X2)	108.0
C(2X)-C(3X)-H(3X1)	109.5
C(2X)-C(3X)-H(3X2)	109.5
H(3X1)-C(3X)-H(3X2)	109.5
C(2X)-C(3X)-H(3X3)	109.5
H(3X1)-C(3X)-H(3X3)	109.5
H(3X2)-C(3X)-H(3X3)	109.5
O(1X)-C(4X)-C(5X)	111.8(13)
O(1X)-C(4X)-H(4X1)	109.3
C(5X)-C(4X)-H(4X1)	109.3
O(1X)-C(4X)-H(4X2)	109.3
C(5X)-C(4X)-H(4X2)	109.3
H(4X1)-C(4X)-H(4X2)	107.9
C(4X)-C(5X)-H(5X1)	109.5
C(4X)-C(5X)-H(5X2)	109.5
H(5X1)-C(5X)-H(5X2)	109.5
C(4X)-C(5X)-H(5X3)	109.5
H(5X1)-C(5X)-H(5X3)	109.5
H(5X2)-C(5X)-H(5X3)	109.5
C(2Y)-O(1Y)-C(4Y)	112.6(14)
O(1Y)-C(2Y)-C(3Y)	108.3(14)
O(1Y)-C(2Y)-H(2Y1)	110.0
C(3Y)-C(2Y)-H(2Y1)	110.0
O(1Y)-C(2Y)-H(2Y2)	110.0

C(3Y)-C(2Y)-H(2Y2)	110.0
H(2Y1)-C(2Y)-H(2Y2)	108.4
C(2Y)-C(3Y)-H(3Y1)	109.5
C(2Y)-C(3Y)-H(3Y2)	109.5
H(3Y1)-C(3Y)-H(3Y2)	109.5
C(2Y)-C(3Y)-H(3Y3)	109.5
H(3Y1)-C(3Y)-H(3Y3)	109.5
H(3Y2)-C(3Y)-H(3Y3)	109.5
O(1Y)-C(4Y)-C(5Y)	114.5(15)
O(1Y)-C(4Y)-H(4Y1)	108.6
C(5Y)-C(4Y)-H(4Y1)	108.6
O(1Y)-C(4Y)-H(4Y2)	108.6
C(5Y)-C(4Y)-H(4Y2)	108.6
H(4Y1)-C(4Y)-H(4Y2)	107.6
C(4Y)-C(5Y)-H(5Y1)	109.5
C(4Y)-C(5Y)-H(5Y2)	109.5
H(5Y1)-C(5Y)-H(5Y2)	109.5
C(4Y)-C(5Y)-H(5Y3)	109.5
H(5Y1)-C(5Y)-H(5Y3)	109.5
H(5Y2)-C(5Y)-H(5Y3)	109.5

Tabelle 35: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **W-4**. Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W(1A)	23(1)	21(1)	13(1)	4(1)	-1(1)	3(1)
O(1A)	29(5)	13(4)	12(4)	1(3)	-5(4)	3(3)
F(1A)	76(6)	39(4)	28(4)	16(4)	4(4)	10(4)
N(1A)	20(6)	29(5)	14(6)	1(4)	2(5)	8(4)
C(1A)	25(7)	28(6)	22(7)	16(5)	12(6)	0(5)
O(2A)	28(3)	30(3)	19(3)	8(2)	5(2)	5(2)
F(2A)	43(5)	86(6)	22(4)	15(4)	-8(4)	8(4)
N(2A)	23(3)	26(3)	19(3)	8(2)	5(2)	5(2)
C(2A)	27(8)	58(9)	42(9)	24(7)	4(7)	0(7)

O(3A)	30(3)	32(3)	22(3)	10(2)	7(2)	6(2)
F(3A)	54(5)	65(5)	24(4)	13(4)	17(4)	26(4)
C(3A)	26(8)	45(8)	22(8)	3(6)	-9(6)	2(6)
F(4A)	43(5)	45(4)	41(5)	0(4)	-16(4)	-8(4)
C(4A)	39(8)	30(7)	17(7)	10(6)	0(6)	17(6)
O(4A)	43(6)	36(5)	41(6)	15(4)	16(5)	-2(4)
F(5A)	58(5)	21(4)	52(5)	-4(4)	15(4)	5(4)
C(5A)	22(4)	19(3)	18(4)	8(3)	4(3)	6(3)
C(6A)	32(8)	35(7)	28(8)	7(6)	1(6)	24(6)
F(6A)	53(5)	42(4)	47(5)	19(4)	7(4)	-7(4)
F(7A)	40(4)	58(5)	21(4)	23(4)	10(4)	12(4)
C(7A)	37(9)	47(8)	30(8)	3(7)	6(7)	20(7)
F(8A)	64(5)	27(4)	26(4)	10(3)	-7(4)	10(3)
C(8A)	29(8)	48(8)	54(10)	23(8)	18(7)	27(7)
C(9A)	32(8)	35(7)	24(8)	7(6)	8(6)	15(6)
F(9A)	27(4)	38(4)	25(4)	7(3)	-10(3)	1(3)
F(10A)	25(4)	69(5)	25(4)	13(4)	8(4)	-3(4)
C(10A)	20(4)	24(3)	21(4)	9(3)	4(3)	5(3)
F(11A)	46(5)	32(4)	41(5)	5(3)	-6(4)	-9(3)
C(11A)	20(4)	21(3)	17(3)	9(3)	4(3)	3(3)
F(12A)	33(4)	57(5)	26(4)	15(4)	-2(3)	0(3)
C(12A)	25(4)	25(3)	22(4)	6(3)	7(3)	7(3)
C(13A)	35(8)	59(9)	26(8)	18(7)	9(7)	29(7)
C(14A)	17(7)	37(7)	31(8)	23(6)	-3(6)	-4(6)
C(15A)	26(4)	22(4)	20(4)	10(3)	5(3)	3(3)
C(16A)	36(4)	33(4)	30(4)	10(3)	9(3)	6(3)
C(17A)	57(10)	68(10)	47(10)	25(8)	9(8)	15(8)
C(18A)	29(7)	22(6)	22(7)	5(5)	1(6)	-4(5)
C(19A)	17(3)	15(2)	16(3)	7(1)	3(1)	3(1)
C(20A)	22(4)	20(3)	19(4)	7(3)	2(3)	3(3)
C(21A)	19(7)	30(7)	18(7)	8(5)	-1(6)	-5(5)
C(22A)	26(7)	31(7)	22(7)	5(6)	-1(6)	8(6)
C(23A)	34(8)	32(7)	10(7)	2(5)	-2(6)	0(6)
C(24A)	36(8)	32(7)	18(7)	3(6)	6(6)	5(6)
C(25A)	30(8)	35(7)	15(7)	7(6)	-3(6)	0(6)

C(26A)	52(5)	52(5)	53(5)	17(3)	23(3)	1(3)
C(27A)	17(4)	22(3)	21(4)	6(3)	5(3)	3(3)
C(28A)	24(7)	41(7)	24(7)	9(6)	-6(6)	11(6)
C(29A)	39(9)	32(7)	16(7)	4(6)	1(7)	6(6)
C(30A)	40(9)	32(7)	23(8)	-1(6)	1(7)	-3(7)
C(31A)	17(7)	12(6)	35(8)	4(5)	4(6)	-1(5)
C(32A)	25(7)	40(7)	32(8)	14(6)	7(6)	6(6)
C(33A)	30(8)	30(7)	23(8)	12(6)	-2(7)	0(6)
C(34A)	36(8)	37(8)	18(7)	12(6)	3(6)	-5(6)
W(1B)	22(1)	20(1)	15(1)	5(1)	-1(1)	2(1)
O(1B)	31(5)	20(4)	13(4)	4(4)	0(4)	7(3)
F(1B)	39(5)	74(6)	61(6)	37(5)	-13(4)	6(4)
N(1B)	28(6)	22(5)	9(5)	7(4)	1(4)	14(4)
C(1B)	19(4)	21(3)	16(3)	9(3)	1(3)	8(3)
O(2B)	23(5)	28(4)	15(4)	6(4)	0(4)	-3(3)
F(2B)	108(7)	62(5)	56(6)	34(5)	40(5)	56(5)
N(2B)	27(6)	21(5)	18(6)	6(4)	3(5)	2(4)
C(2B)	31(7)	28(6)	10(6)	5(5)	5(6)	7(5)
O(3B)	16(4)	40(5)	21(5)	12(4)	4(4)	10(4)
F(3B)	86(6)	74(6)	60(6)	50(5)	25(5)	20(5)
C(3B)	34(8)	39(7)	26(8)	12(6)	11(6)	7(6)
F(4B)	51(5)	46(5)	42(5)	-13(4)	22(4)	-18(4)
O(4B)	24(6)	67(6)	55(7)	37(5)	-9(5)	-2(5)
C(4B)	22(7)	16(6)	19(7)	-3(5)	-8(6)	3(5)
F(5B)	61(5)	55(5)	37(5)	17(4)	31(4)	-10(4)
C(5B)	29(7)	18(6)	31(8)	3(6)	3(6)	10(5)
C(6B)	26(8)	29(7)	29(8)	12(6)	-2(6)	1(6)
F(6B)	52(5)	91(6)	55(6)	32(5)	26(4)	40(5)
F(7B)	57(5)	29(4)	33(5)	-5(3)	0(4)	11(3)
C(7B)	26(7)	11(6)	55(10)	7(6)	1(7)	3(5)
F(8B)	54(5)	57(5)	27(4)	15(4)	6(4)	10(4)
C(8B)	29(8)	20(6)	28(8)	3(6)	-12(6)	5(5)
F(9B)	29(5)	38(4)	44(5)	-1(4)	-6(4)	-8(3)
C(9B)	24(7)	31(7)	23(7)	7(6)	0(6)	17(6)
F(10B)	65(5)	42(4)	19(4)	6(4)	-3(4)	6(4)

C(10B)	42(8)	22(6)	26(7)	13(6)	15(6)	9(6)
F(11B)	62(5)	48(5)	43(5)	22(4)	2(4)	25(4)
C(11B)	16(6)	24(6)	14(6)	0(5)	5(5)	-3(5)
C(12B)	28(8)	34(7)	11(7)	0(6)	4(6)	11(6)
F(12B)	60(5)	33(4)	31(4)	14(3)	12(4)	0(4)
C(13B)	26(7)	21(6)	21(7)	2(5)	11(6)	2(5)
C(14B)	37(8)	22(6)	35(8)	14(6)	15(7)	4(6)
C(15B)	28(7)	29(7)	19(7)	2(6)	-4(6)	-1(6)
C(16B)	25(7)	34(7)	26(7)	11(6)	-1(6)	11(5)
C(17B)	43(9)	27(7)	39(9)	5(6)	8(7)	-5(6)
C(18B)	41(8)	36(7)	28(8)	24(6)	1(6)	2(6)
C(19B)	31(7)	13(5)	19(7)	5(5)	7(6)	4(5)
C(20B)	20(7)	33(7)	22(7)	10(6)	1(6)	3(5)
C(21B)	22(7)	39(7)	14(7)	12(6)	5(6)	2(6)
C(22B)	36(8)	33(7)	26(7)	14(6)	6(6)	13(6)
C(23B)	14(7)	43(7)	14(7)	8(6)	2(5)	-4(6)
C(24B)	21(8)	44(8)	34(8)	22(6)	-1(6)	-9(6)
C(25B)	37(8)	33(7)	24(7)	15(6)	3(6)	4(6)
C(26B)	36(9)	64(10)	65(11)	42(9)	-15(8)	-28(7)
C(27B)	17(7)	30(7)	23(7)	11(6)	-3(6)	-2(5)
C(28B)	53(9)	53(9)	31(8)	14(7)	16(7)	-12(7)
C(29B)	27(8)	39(8)	40(9)	13(7)	15(7)	4(6)
C(30B)	54(11)	38(8)	54(10)	21(8)	19(9)	18(8)
C(31B)	23(7)	30(7)	37(8)	18(6)	11(6)	8(6)
C(32B)	47(9)	34(7)	35(9)	9(6)	4(7)	8(6)
C(33B)	38(9)	33(7)	23(8)	6(6)	1(7)	6(6)
C(34B)	56(10)	27(7)	27(8)	12(7)	4(7)	14(7)
O(1X)	138(9)	139(9)	126(9)	52(7)	36(7)	16(7)
C(2X)	72(9)	72(8)	71(9)	10(7)	33(7)	-2(7)
C(3X)	91(9)	88(9)	93(9)	28(7)	42(7)	29(7)
C(4X)	96(10)	84(9)	89(9)	38(8)	29(7)	-5(7)
C(5X)	99(10)	90(9)	93(10)	34(8)	26(8)	-12(7)
O(1Y)	125(9)	138(9)	144(9)	41(7)	40(7)	22(7)
C(2Y)	77(9)	100(9)	88(9)	31(7)	38(7)	12(7)
C(3Y)	86(9)	85(9)	88(9)	47(7)	7(7)	12(7)

C(4Y)	103(10)	87(9)	94(10)	16(8)	26(8)	19(8)
C(5Y)	78(9)	77(8)	103(10)	24(7)	25(7)	17(7)

Tabelle 36: Wasserstoff Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **W-4**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A1)	-1385	8553	5924	52
H(2A2)	-1670	7629	5945	52
H(3A1)	-1015	7141	5022	46
H(3A2)	-640	8073	5073	46
H(6A)	921	10337	9220	41
H(7A)	-509	10359	9425	50
H(8A)	-1912	9418	8422	48
H(9A)	-1815	8443	7262	37
H(12A)	1680	6122	4427	30
H(14A)	2612	8608	5262	35
H(16A)	-167	5834	4472	51
H(16B)	111	6112	5463	51
H(16C)	704	5527	5043	51
H(17A)	3201	6705	4351	88
H(17B)	3557	7694	4728	88
H(17C)	2740	7286	3817	88
H(18A)	1823	9534	5938	41
H(18B)	1854	9241	6718	41
H(18C)	856	9173	5995	41
H(21A)	3027	6905	6703	30
H(22A)	4261	6907	6211	36
H(24A)	5076	9402	7333	37
H(25A)	3833	9404	7819	37
H(26A)	5619	9217	6295	78
H(26B)	6441	8722	6179	78
H(26C)	6411	9098	7090	78
H(28A)	3748	7963	9613	51
H(28B)	4513	8810	10121	51
H(28C)	3913	8599	9142	51

H(32A)	1462	6263	6739	49
H(32B)	1629	5463	7036	49
H(32C)	2377	6321	7540	49
H(2B1)	6363	5609	-69	29
H(2B2)	7145	5066	254	29
H(3B1)	8276	6210	1002	39
H(3B2)	7565	6705	497	39
H(6B)	5721	3722	2217	38
H(7B)	4869	2721	920	43
H(8B)	4727	3011	-311	39
H(9B)	5469	4295	-228	34
H(12B)	10018	7974	3932	32
H(14B)	8978	9384	2484	36
H(16D)	9397	6566	3529	46
H(16E)	8630	6110	2602	46
H(16F)	8288	6509	3351	46
H(17D)	10307	9773	4384	61
H(17E)	10491	9916	3601	61
H(17F)	11036	9303	4047	61
H(18D)	7709	8143	792	53
H(18E)	7485	8931	1381	53
H(18F)	6873	8023	1123	53
H(21B)	3892	6938	1461	30
H(22B)	2252	6544	819	38
H(24B)	2420	4383	1375	41
H(25B)	4064	4779	1975	40
H(26D)	1192	4046	626	93
H(26E)	206	4203	49	93
H(26F)	541	4547	1046	93
H(28D)	4959	5405	3412	71
H(28E)	5121	4936	4093	71
H(28F)	5600	4702	3413	71
H(32D)	4874	7729	2975	63
H(32E)	5177	8560	3764	63
H(32F)	5428	7700	3898	63

H(2X1)	628	6997	1286	89
H(2X2)	33	7369	1840	89
H(3X1)	1094	6082	2046	133
H(3X2)	-41	5957	1686	133
H(3X3)	560	6478	2648	133
H(4X1)	1024	8800	2312	108
H(4X2)	1573	8412	1719	108
H(5X1)	2512	9267	3505	146
H(5X2)	2574	9653	2803	146
H(5X3)	3062	8872	2918	146
H(2Y1)	7064	7955	8723	104
H(2Y2)	7012	7107	8949	104
H(3Y1)	6425	7278	7331	134
H(3Y2)	5902	6654	7637	134
H(3Y3)	6814	6449	7424	134
H(4Y1)	8723	7515	9902	121
H(4Y2)	8746	8374	9705	121
H(5Y1)	9982	7290	9314	134
H(5Y2)	10294	7949	10232	134
H(5Y3)	10105	8266	9441	134

Tabelle 37: Torsionswinkel [°] für **W-4**.

C(19A)-W(1A)-O(1A)-C(5A)	167.8(7)
O(3A)-W(1A)-O(1A)-C(5A)	9.5(8)
O(2A)-W(1A)-O(1A)-C(5A)	-85.3(6)
C(1A)-W(1A)-O(1A)-C(5A)	75.5(7)
C(4A)-N(1A)-C(1A)-N(2A)	-163.4(9)
C(2A)-N(1A)-C(1A)-N(2A)	2.1(12)
C(4A)-N(1A)-C(1A)-W(1A)	17.0(12)
C(2A)-N(1A)-C(1A)-W(1A)	-177.5(7)
C(19A)-W(1A)-C(1A)-N(2A)	20.7(11)
O(3A)-W(1A)-C(1A)-N(2A)	-91.1(10)
O(2A)-W(1A)-C(1A)-N(2A)	177.0(8)
O(1A)-W(1A)-C(1A)-N(2A)	124.6(10)

C(19A)-W(1A)-C(1A)-N(1A)	-159.9(7)
O(3A)-W(1A)-C(1A)-N(1A)	88.4(7)
O(2A)-W(1A)-C(1A)-N(1A)	-3.5(13)
O(1A)-W(1A)-C(1A)-N(1A)	-55.9(7)
C(19A)-W(1A)-O(2A)-C(27A)	5.4(10)
O(3A)-W(1A)-O(2A)-C(27A)	119.5(9)
O(1A)-W(1A)-O(2A)-C(27A)	-100.1(9)
C(1A)-W(1A)-O(2A)-C(27A)	-150.0(9)
N(1A)-C(1A)-N(2A)-C(10A)	160.8(9)
W(1A)-C(1A)-N(2A)-C(10A)	-19.7(16)
N(1A)-C(1A)-N(2A)-C(3A)	1.7(12)
W(1A)-C(1A)-N(2A)-C(3A)	-178.8(8)
C(1A)-N(1A)-C(2A)-C(3A)	-4.8(12)
C(4A)-N(1A)-C(2A)-C(3A)	161.1(10)
C(19A)-W(1A)-O(3A)-C(31A)	-1.2(13)
O(2A)-W(1A)-O(3A)-C(31A)	-110.5(12)
O(1A)-W(1A)-O(3A)-C(31A)	156.0(11)
C(1A)-W(1A)-O(3A)-C(31A)	94.0(12)
C(1A)-N(2A)-C(3A)-C(2A)	-4.6(12)
C(10A)-N(2A)-C(3A)-C(2A)	-166.3(9)
N(1A)-C(2A)-C(3A)-N(2A)	5.3(11)
C(1A)-N(1A)-C(4A)-C(9A)	-160.2(10)
C(2A)-N(1A)-C(4A)-C(9A)	35.6(15)
C(1A)-N(1A)-C(4A)-C(5A)	24.0(15)
C(2A)-N(1A)-C(4A)-C(5A)	-140.2(10)
W(1A)-O(1A)-C(5A)-C(6A)	119.8(9)
W(1A)-O(1A)-C(5A)-C(4A)	-62.2(10)
C(9A)-C(4A)-C(5A)-C(6A)	-0.4(15)
N(1A)-C(4A)-C(5A)-C(6A)	175.4(9)
C(9A)-C(4A)-C(5A)-O(1A)	-178.4(9)
N(1A)-C(4A)-C(5A)-O(1A)	-2.6(14)
O(1A)-C(5A)-C(6A)-C(7A)	179.3(9)
C(4A)-C(5A)-C(6A)-C(7A)	1.3(16)
C(5A)-C(6A)-C(7A)-C(8A)	-1.7(17)
C(6A)-C(7A)-C(8A)-C(9A)	1.1(18)

C(7A)-C(8A)-C(9A)-C(4A)	-0.2(17)
N(1A)-C(4A)-C(9A)-C(8A)	-175.9(10)
C(5A)-C(4A)-C(9A)-C(8A)	-0.2(16)
C(1A)-N(2A)-C(10A)-C(11A)	122.5(11)
C(3A)-N(2A)-C(10A)-C(11A)	-79.7(12)
C(1A)-N(2A)-C(10A)-C(15A)	-65.6(14)
C(3A)-N(2A)-C(10A)-C(15A)	92.1(12)
C(15A)-C(10A)-C(11A)-C(12A)	3.0(15)
N(2A)-C(10A)-C(11A)-C(12A)	174.9(9)
C(15A)-C(10A)-C(11A)-C(16A)	-175.6(9)
N(2A)-C(10A)-C(11A)-C(16A)	-3.7(15)
C(10A)-C(11A)-C(12A)-C(13A)	-1.6(16)
C(16A)-C(11A)-C(12A)-C(13A)	177.0(10)
C(11A)-C(12A)-C(13A)-C(14A)	-0.3(16)
C(11A)-C(12A)-C(13A)-C(17A)	176.3(11)
C(12A)-C(13A)-C(14A)-C(15A)	0.7(16)
C(17A)-C(13A)-C(14A)-C(15A)	-176.1(10)
C(13A)-C(14A)-C(15A)-C(10A)	0.7(16)
C(13A)-C(14A)-C(15A)-C(18A)	-178.2(10)
C(11A)-C(10A)-C(15A)-C(14A)	-2.5(15)
N(2A)-C(10A)-C(15A)-C(14A)	-174.6(9)
C(11A)-C(10A)-C(15A)-C(18A)	176.4(9)
N(2A)-C(10A)-C(15A)-C(18A)	4.3(15)
O(3A)-W(1A)-C(19A)-C(20A)	-22(87)
O(2A)-W(1A)-C(19A)-C(20A)	79(87)
O(1A)-W(1A)-C(19A)-C(20A)	173(100)
C(1A)-W(1A)-C(19A)-C(20A)	-111(87)
W(1A)-C(19A)-C(20A)-C(25A)	-141(86)
W(1A)-C(19A)-C(20A)-C(21A)	40(87)
C(25A)-C(20A)-C(21A)-C(22A)	-0.3(15)
C(19A)-C(20A)-C(21A)-C(22A)	178.9(9)
C(20A)-C(21A)-C(22A)-C(23A)	-0.1(16)
C(26A)-O(4A)-C(23A)-C(22A)	175.4(10)
C(26A)-O(4A)-C(23A)-C(24A)	-2.8(15)
C(21A)-C(22A)-C(23A)-O(4A)	-177.6(9)

C(21A)-C(22A)-C(23A)-C(24A)	0.7(16)
O(4A)-C(23A)-C(24A)-C(25A)	177.2(10)
C(22A)-C(23A)-C(24A)-C(25A)	-0.9(16)
C(21A)-C(20A)-C(25A)-C(24A)	0.0(16)
C(19A)-C(20A)-C(25A)-C(24A)	-179.2(9)
C(23A)-C(24A)-C(25A)-C(20A)	0.6(16)
W(1A)-O(2A)-C(27A)-C(28A)	-38.6(13)
W(1A)-O(2A)-C(27A)-C(30A)	84.3(11)
W(1A)-O(2A)-C(27A)-C(29A)	-156.5(8)
O(2A)-C(27A)-C(29A)-F(1A)	61.4(11)
C(28A)-C(27A)-C(29A)-F(1A)	-59.4(12)
C(30A)-C(27A)-C(29A)-F(1A)	179.1(10)
O(2A)-C(27A)-C(29A)-F(3A)	-59.6(11)
C(28A)-C(27A)-C(29A)-F(3A)	179.6(9)
C(30A)-C(27A)-C(29A)-F(3A)	58.1(13)
O(2A)-C(27A)-C(29A)-F(2A)	-179.1(8)
C(28A)-C(27A)-C(29A)-F(2A)	60.2(12)
C(30A)-C(27A)-C(29A)-F(2A)	-61.4(12)
O(2A)-C(27A)-C(30A)-F(4A)	175.2(10)
C(28A)-C(27A)-C(30A)-F(4A)	-60.2(13)
C(29A)-C(27A)-C(30A)-F(4A)	60.8(14)
O(2A)-C(27A)-C(30A)-F(6A)	-65.2(12)
C(28A)-C(27A)-C(30A)-F(6A)	59.5(12)
C(29A)-C(27A)-C(30A)-F(6A)	-179.6(9)
O(2A)-C(27A)-C(30A)-F(5A)	53.6(12)
C(28A)-C(27A)-C(30A)-F(5A)	178.3(9)
C(29A)-C(27A)-C(30A)-F(5A)	-60.8(13)
W(1A)-O(3A)-C(31A)-C(32A)	-14.1(17)
W(1A)-O(3A)-C(31A)-C(34A)	-134.0(10)
W(1A)-O(3A)-C(31A)-C(33A)	107.5(12)
O(3A)-C(31A)-C(33A)-F(7A)	56.1(11)
C(32A)-C(31A)-C(33A)-F(7A)	179.5(9)
C(34A)-C(31A)-C(33A)-F(7A)	-60.0(12)
O(3A)-C(31A)-C(33A)-F(9A)	-64.0(12)
C(32A)-C(31A)-C(33A)-F(9A)	59.4(12)

C(34A)-C(31A)-C(33A)-F(9A)	179.9(10)
O(3A)-C(31A)-C(33A)-F(8A)	177.3(9)
C(32A)-C(31A)-C(33A)-F(8A)	-59.3(12)
C(34A)-C(31A)-C(33A)-F(8A)	61.2(13)
O(3A)-C(31A)-C(34A)-F(11A)	178.8(9)
C(32A)-C(31A)-C(34A)-F(11A)	56.6(12)
C(33A)-C(31A)-C(34A)-F(11A)	-64.4(13)
O(3A)-C(31A)-C(34A)-F(10A)	-57.7(12)
C(32A)-C(31A)-C(34A)-F(10A)	-180.0(8)
C(33A)-C(31A)-C(34A)-F(10A)	59.0(12)
O(3A)-C(31A)-C(34A)-F(12A)	59.4(12)
C(32A)-C(31A)-C(34A)-F(12A)	-62.8(12)
C(33A)-C(31A)-C(34A)-F(12A)	176.2(10)
C(19B)-W(1B)-O(1B)-C(5B)	31.0(9)
O(3B)-W(1B)-O(1B)-C(5B)	-132.2(9)
O(2B)-W(1B)-O(1B)-C(5B)	142.1(8)
C(1B)-W(1B)-O(1B)-C(5B)	-61.0(8)
C(4B)-N(1B)-C(1B)-N(2B)	168.1(9)
C(2B)-N(1B)-C(1B)-N(2B)	-4.1(11)
C(4B)-N(1B)-C(1B)-W(1B)	-7.3(13)
C(2B)-N(1B)-C(1B)-W(1B)	-179.6(6)
C(19B)-W(1B)-C(1B)-N(1B)	-56.9(8)
O(3B)-W(1B)-C(1B)-N(1B)	-162.6(8)
O(2B)-W(1B)-C(1B)-N(1B)	94.0(10)
O(1B)-W(1B)-C(1B)-N(1B)	39.1(8)
C(19B)-W(1B)-C(1B)-N(2B)	128.8(9)
O(3B)-W(1B)-C(1B)-N(2B)	23.0(9)
O(2B)-W(1B)-C(1B)-N(2B)	-80.3(11)
O(1B)-W(1B)-C(1B)-N(2B)	-135.2(9)
C(19B)-W(1B)-O(2B)-C(27B)	36.4(11)
O(3B)-W(1B)-O(2B)-C(27B)	143.5(10)
O(1B)-W(1B)-O(2B)-C(27B)	-59.4(10)
C(1B)-W(1B)-O(2B)-C(27B)	-112.1(11)
N(1B)-C(1B)-N(2B)-C(10B)	-162.7(9)
W(1B)-C(1B)-N(2B)-C(10B)	12.3(15)

N(1B)-C(1B)-N(2B)-C(3B)	-5.5(11)
W(1B)-C(1B)-N(2B)-C(3B)	169.5(7)
C(1B)-N(1B)-C(2B)-C(3B)	11.5(11)
C(4B)-N(1B)-C(2B)-C(3B)	-161.3(8)
C(19B)-W(1B)-O(3B)-C(31B)	24.0(11)
O(2B)-W(1B)-O(3B)-C(31B)	-88.7(10)
O(1B)-W(1B)-O(3B)-C(31B)	-173.4(9)
C(1B)-W(1B)-O(3B)-C(31B)	119.1(10)
C(1B)-N(2B)-C(3B)-C(2B)	12.2(11)
C(10B)-N(2B)-C(3B)-C(2B)	172.7(8)
N(1B)-C(2B)-C(3B)-N(2B)	-13.1(10)
C(1B)-N(1B)-C(4B)-C(9B)	161.9(10)
C(2B)-N(1B)-C(4B)-C(9B)	-26.2(14)
C(1B)-N(1B)-C(4B)-C(5B)	-23.8(15)
C(2B)-N(1B)-C(4B)-C(5B)	148.1(10)
W(1B)-O(1B)-C(5B)-C(6B)	-129.7(9)
W(1B)-O(1B)-C(5B)-C(4B)	53.2(13)
C(9B)-C(4B)-C(5B)-O(1B)	177.3(10)
N(1B)-C(4B)-C(5B)-O(1B)	2.9(15)
C(9B)-C(4B)-C(5B)-C(6B)	0.2(17)
N(1B)-C(4B)-C(5B)-C(6B)	-174.2(9)
O(1B)-C(5B)-C(6B)-C(7B)	-177.8(10)
C(4B)-C(5B)-C(6B)-C(7B)	-0.7(17)
C(5B)-C(6B)-C(7B)-C(8B)	0.3(17)
C(6B)-C(7B)-C(8B)-C(9B)	0.6(17)
C(5B)-C(4B)-C(9B)-C(8B)	0.7(17)
N(1B)-C(4B)-C(9B)-C(8B)	174.9(10)
C(7B)-C(8B)-C(9B)-C(4B)	-1.1(17)
C(1B)-N(2B)-C(10B)-C(15B)	-134.2(12)
C(3B)-N(2B)-C(10B)-C(15B)	69.3(13)
C(1B)-N(2B)-C(10B)-C(11B)	54.9(15)
C(3B)-N(2B)-C(10B)-C(11B)	-101.6(11)
C(15B)-C(10B)-C(11B)-C(12B)	0.2(17)
N(2B)-C(10B)-C(11B)-C(12B)	170.9(9)
C(15B)-C(10B)-C(11B)-C(16B)	-175.1(11)

N(2B)-C(10B)-C(11B)-C(16B)	-4.3(16)
C(10B)-C(11B)-C(12B)-C(13B)	1.6(16)
C(16B)-C(11B)-C(12B)-C(13B)	176.9(10)
C(11B)-C(12B)-C(13B)-C(14B)	-0.4(16)
C(11B)-C(12B)-C(13B)-C(17B)	177.8(11)
C(12B)-C(13B)-C(14B)-C(15B)	-2.7(17)
C(17B)-C(13B)-C(14B)-C(15B)	179.1(11)
C(11B)-C(10B)-C(15B)-C(14B)	-3.1(18)
N(2B)-C(10B)-C(15B)-C(14B)	-173.5(10)
C(11B)-C(10B)-C(15B)-C(18B)	179.4(11)
N(2B)-C(10B)-C(15B)-C(18B)	8.9(18)
C(13B)-C(14B)-C(15B)-C(10B)	4.4(18)
C(13B)-C(14B)-C(15B)-C(18B)	-177.9(10)
O(3B)-W(1B)-C(19B)-C(20B)	-111(6)
O(2B)-W(1B)-C(19B)-C(20B)	-13(6)
O(1B)-W(1B)-C(19B)-C(20B)	76(6)
C(1B)-W(1B)-C(19B)-C(20B)	153(6)
W(1B)-C(19B)-C(20B)-C(25B)	-45(7)
W(1B)-C(19B)-C(20B)-C(21B)	137(6)
C(25B)-C(20B)-C(21B)-C(22B)	2.0(17)
C(19B)-C(20B)-C(21B)-C(22B)	179.9(11)
C(20B)-C(21B)-C(22B)-C(23B)	-1.0(17)
C(26B)-O(4B)-C(23B)-C(22B)	-177.1(11)
C(26B)-O(4B)-C(23B)-C(24B)	5.9(18)
C(21B)-C(22B)-C(23B)-O(4B)	-176.2(10)
C(21B)-C(22B)-C(23B)-C(24B)	1.0(17)
O(4B)-C(23B)-C(24B)-C(25B)	174.9(11)
C(22B)-C(23B)-C(24B)-C(25B)	-2.1(17)
C(21B)-C(20B)-C(25B)-C(24B)	-3.1(18)
C(19B)-C(20B)-C(25B)-C(24B)	178.9(11)
C(23B)-C(24B)-C(25B)-C(20B)	3.2(18)
W(1B)-O(2B)-C(27B)-C(28B)	-2.4(16)
W(1B)-O(2B)-C(27B)-C(29B)	-122.1(10)
W(1B)-O(2B)-C(27B)-C(30B)	120.5(10)
O(2B)-C(27B)-C(29B)-F(6B)	65.9(11)

C(28B)-C(27B)-C(29B)-F(6B)	-57.6(12)
C(30B)-C(27B)-C(29B)-F(6B)	-179.6(10)
O(2B)-C(27B)-C(29B)-F(4B)	-51.2(12)
C(28B)-C(27B)-C(29B)-F(4B)	-174.7(10)
C(30B)-C(27B)-C(29B)-F(4B)	63.3(13)
O(2B)-C(27B)-C(29B)-F(5B)	-175.1(9)
C(28B)-C(27B)-C(29B)-F(5B)	61.4(13)
C(30B)-C(27B)-C(29B)-F(5B)	-60.6(13)
O(2B)-C(27B)-C(30B)-F(1B)	56.9(14)
C(28B)-C(27B)-C(30B)-F(1B)	-178.6(11)
C(29B)-C(27B)-C(30B)-F(1B)	-58.7(14)
O(2B)-C(27B)-C(30B)-F(2B)	-64.4(12)
C(28B)-C(27B)-C(30B)-F(2B)	60.1(14)
C(29B)-C(27B)-C(30B)-F(2B)	-180.0(10)
O(2B)-C(27B)-C(30B)-F(3B)	178.9(10)
C(28B)-C(27B)-C(30B)-F(3B)	-56.6(14)
C(29B)-C(27B)-C(30B)-F(3B)	63.3(13)
W(1B)-O(3B)-C(31B)-C(32B)	19.6(16)
W(1B)-O(3B)-C(31B)-C(34B)	-102.0(11)
W(1B)-O(3B)-C(31B)-C(33B)	140.5(8)
O(3B)-C(31B)-C(33B)-F(7B)	169.3(9)
C(32B)-C(31B)-C(33B)-F(7B)	-65.7(13)
C(34B)-C(31B)-C(33B)-F(7B)	51.3(14)
O(3B)-C(31B)-C(33B)-F(9B)	46.5(12)
C(32B)-C(31B)-C(33B)-F(9B)	171.5(9)
C(34B)-C(31B)-C(33B)-F(9B)	-71.5(12)
O(3B)-C(31B)-C(33B)-F(8B)	-72.3(12)
C(32B)-C(31B)-C(33B)-F(8B)	52.7(12)
C(34B)-C(31B)-C(33B)-F(8B)	169.6(10)
O(3B)-C(31B)-C(34B)-F(12B)	-70.0(12)
C(32B)-C(31B)-C(34B)-F(12B)	163.7(10)
C(33B)-C(31B)-C(34B)-F(12B)	45.7(13)
O(3B)-C(31B)-C(34B)-F(11B)	168.9(9)
C(32B)-C(31B)-C(34B)-F(11B)	42.6(14)
C(33B)-C(31B)-C(34B)-F(11B)	-75.4(13)

O(3B)-C(31B)-C(34B)-F(10B)	50.2(13)
C(32B)-C(31B)-C(34B)-F(10B)	-76.1(12)
C(33B)-C(31B)-C(34B)-F(10B)	165.9(10)
C(4X)-O(1X)-C(2X)-C(3X)	180.0(15)
C(2X)-O(1X)-C(4X)-C(5X)	-177.2(14)
C(4Y)-O(1Y)-C(2Y)-C(3Y)	-179.1(13)
C(2Y)-O(1Y)-C(4Y)-C(5Y)	-177.8(14)
